

SÉRIE A

N° 766

N° D'ORDRE

1546

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. l'Abbé R. DIONNEAU

1^{re} THÈSE. — SYNTHÈSE DE L'HEPTANEDIOL-1.7 ET DE QUELQUES
DÉRIVÉS DE L'HEXANE, DE L'HEPTANE ET DE
L'OCTANE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 mai.
juin 1914 devant la Commission d'Examen

MM. HALLER, *Président.*

LEDUC, }
BLAISE, } *Examineurs.*

ANGERS

G. GRASSIN, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

40, rue du Cornet et rue Saint-Laud

1914

SÉRIE A
N° 766
N° D'ORDRE
1546

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. l'Abbé R. DIONNEAU

1^{re} THÈSE. — SYNTHÈSE DE L'HEPTANEDIOL-1.7 ET DE QUELQUES
DÉRIVÉS DE L'HEXANE, DE L'HEPTANE ET DE
L'OCTANE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.



Soutenues le juin 1914 devant la Commission d'Examen

MM. HALLER, *Président.*
LEDUC, } *Examineurs.*
BLAISE, }

ANGERS

G. GRASSIN, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

40, rue du Cornet et rue Saint-Laud

1914

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... P. APPELL, *professeur*. Mécanique analytique et Mécanique céleste.

Doyen honoraire..... G. DARBOUX, — Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires. { Ch. WOLF.
J. RIBAN.

	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY	Physique.
	BOUSSINESQ	Physique mathém. et calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie comparée
	Gaston BONNIER ..	Botanique
	DASTRE	Physiologie.
	KENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie physique.
	GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET	Physique.
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie.
	PAINLEVÉ	Mécanique rationnelle.
	HAUG	Géologie.
	HOUSSAY	Zoologie.
	H. LE CHATELIER ..	Chimie.
	Gabriel BERTRAND ..	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE	Physique générale.
	CAULLERY	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie.
	Émile BOREL	Théorie des fonctions.
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	G. PRUVOT	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	MATRUCHOT	Botanique.
	ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Calcul différentiel et calcul intégral.
	Cl. GUICHARD	Mathématiques générales.
	MOLLIARD	Physiologie végétale.
	N	Application de l'analyse à la géométrie.
	N	Histologie.

	PUISEUX	Mécanique et astronomie.
	LEDUC	Physique.
	MICHEL	Minéralogie.
	HÉROUARD	Zoologie.
	Léon BERTRAND	Géologie.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON	Physique
	LESPIEAU	Chimie.
	GENTIL	Pétrographie.
	SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ	Zoologie (Évolution des êtres organisés).

Secrétaire D. TOMBECK.

A MONSIEUR L'ABBE HAMONET

PROFESSEUR

A L'INSTITUT CATHOLIQUE DE PARIS

Ces recherches ont été commencées sous la direction de M. Hamonet, à l'Institut catholique de Paris; je les ai continuées à Angers avec le secours constant de ses conseils. Il m'a donné mieux que l'hospitalité matérielle en me permettant de travailler dans un champ scientifique qui est, en quelque sorte, son propre domaine. Je ne fais que lui rendre son bien en lui offrant ce travail : qu'il veuille bien l'agréer comme l'hommage de ma très vive reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549913_0023

PREMIÈRE THÈSE

SYNTHÈSE

DE

L'HEPTANEDIOL-1.7

ET DE QUELQUES DÉRIVÉS

DE L'HEXANE, DE L'HEPTANE ET DE L'OCTANE

INTRODUCTION

En cherchant à faire la synthèse du glycol heptaméthylénique, $\text{CH}^2\text{OH}(\text{CH}^2)^7\text{CH}^2\text{OH}$, ce qui était d'abord mon seul dessein, j'ai eu l'occasion de préparer dans les séries voisines des corps nouveaux ou peu connus. Pour garder une unité rigoureuse j'aurais dû ne retenir de ces recherches que ce qui me conduisait au but le plus avantageusement et le plus rapidement ; mais, sur ce terrain peu exploré, j'ai cru bon de recueillir tous les faits intéressants qui se rencontraient et c'est ainsi que, à côté de l'heptanediol, j'ai donné une place importante aux dérivés de l'hexane.

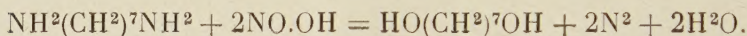
Lorsqu'en 1903 j'abordai cette question, les dérivés biprimaires connus de l'heptane étaient :

1^o l'acide pimélique $\text{COOH}(\text{CH}^2)^5\text{COOH}$;

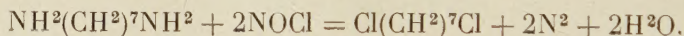
2^o l'heptaméthylène-diamine $\text{NH}^2(\text{CH}^2)^7\text{NH}^2$, avec laquelle Solonina avait pu obtenir le diphénoxyheptane et le dibro-

moheptane (*Journal de la Soc. russe de chimie et de physique*, **28**, p. 562 et **30**, p. 606).

Depuis les travaux de J. von Braun sur la substitution des halogènes au groupe NH^2 (*Berichte der D. Ch. Gesellschaft*, XXXVIII, p. 2340), il est facile de passer des diamines aux carbures dihalogénés et, par ceux-ci, aux glycols. Mais on n'avait auparavant que la méthode qui emploie l'acide azoteux :



Or la réaction de l'acide azoteux se complique de transpositions intramoléculaires, d'oxydations, de dégradations; appliquée à la préparation du glycol tétraméthylénique et du glycol pentaméthylénique, elle n'avait donné à Demianoff que des produits complexes, sans aucun caractère de pureté. (*Journ. Soc. Russe*, **22**, p. 388; **25**, p. 674. — Cf. Hamonet : *Comptes rendus de l'Ac. des Sc.*, CXXXVIII, p. 1609.) Il est vrai que Solonina avait obtenu des résultats meilleurs en remplaçant l'acide azoteux par le chlorure de nitrosyle. La réaction peut s'écrire :



Mais le chlorure biprimaire est mélangé de chlorure primaire secondaire et on retombe dans les inconvénients de l'acide azoteux. (Solonina, *Journ. Soc. Russe*, **30**, p. 606.) C'est pourquoi j'ai renoncé à me servir de la diamine.

La transformation des diacides en glycols se fait par la méthode de Bouveault et Blanc : réduction des éthers-sels par le sodium dans l'alcool absolu. J'ai appliqué cette méthode à l'acide pimélique. La réduction du pimélate d'éthyle m'a donné quelques gouttes d'un liquide avec lequel j'ai pu obtenir la diuréthane de l'heptanediol; le rendement est extrêmement faible. Cet essai est exposé dans le premier chapitre.

Restent les méthodes de synthèse.

J'ai eu recours à celle que M. Hamonet employait alors pour préparer le butanediol-1.4 et le pentanediol-1.5. Soit un glycol normal biprimaire de rang n , $\text{HO}(\text{CH}^2)^n\text{OH}$; on le transforme en un éther-oxyde halogéné $\text{RO}(\text{CH}^2)^n\text{X}$; on passe au dérivé

organo-magnésien $\text{RO}(\text{CH}^2)^n\text{MgX}$ et on fait réagir l'éther méthylique halogéné ROCH^2X , ce qui donne le diéther du glycol supérieur :



(*Comptes rendus*, 18 avril 1904, p. 975.)

Or on fait assez facilement la synthèse des éthers-oxydes $\text{RO}(\text{CH}^2)^6\text{OR}$, de l'hexanediol, avec lesquels se préparent les autres dérivés de ce glycol : ils serviront de point de départ pour obtenir l'heptanediol.

Il fallait d'abord avoir, en quantité suffisante, les éthers-oxydes hexaméthyléniques. Les masses considérables sur lesquelles j'ai opéré m'ont permis d'observer, dans leur préparation, des faits négligés par les expérimentateurs précédents. Ces remarques font l'objet du chapitre II.

Deux moyens ont été essayés pour obtenir les éthers halogénés $\text{RO}(\text{CH}^2)^6\text{X}$:

1° L'action modérée de l'acide bromhydrique sur les éthers-oxydes :

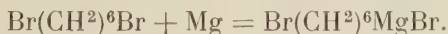


Ce moyen est mauvais, mais conduit à des réactions imprévues et intéressantes (chapitre III).

2° L'action modérée des alcoolates sur les composés dihalogénés (chapitre IV).

Dans le chapitre suivant est exposée l'action du magnésium sur les éthers halogénés de l'hexanediol et leur transformation en éthers heptaméthyléniques (chapitre V).

La préparation des éthers halogénés $\text{RO}(\text{CH}^2)^6\text{X}$ est laborieuse; aussi ai-je essayé de m'en passer. Il semblait possible, à priori, d'obtenir un dérivé magnésien unilatéral en faisant réagir une molécule de dibromure sur un atome de magnésium



En ajoutant l'éther halogéné ROCH^2Br , on aurait eu l'éther bromé $\text{Br}(\text{CH}^2)^6\text{CH}^2\text{OR}$. L'essai échoue. Quelle que soit la quan-

tité de magnésium, le métal agit aux deux bouts de la chaîne et, après l'action de l'éther méthylique bromé, on arrive aux dérivés de l'octane.

Mais, si le dibromohexane-1.6 peut se transformer en diéther de l'octanediol, la même méthode appliquée au dibromopentane conduira à l'heptanediol. Or le dibromopentane est une matière première très abordable depuis qu'on peut le préparer, par la méthode de v. Braun, en décomposant la benzoylpipéridine par le perbromure de phosphore. Il réagit bien sur le magnésium et le composé magnésien traité par l'éther méthylique chloré $\text{CH}^3\text{OCH}^2\text{Cl}$ donne, d'une manière très commode et très rapide, la diméthylène heptaméthylénique :



L'application des dérivés dihalogénés à la synthèse des glycols fait l'objet du chapitre VI.

Enfin j'expose au chapitre VII la préparation et les propriétés du glycol heptaméthylénique et de quelques-uns de ses dérivés.

Les principaux résultats de ce travail ont été communiqués dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et dans le *Bulletin de la Société chimique*, aux dates suivantes :

Comptes rendus, CXLII, p. 91, 8 janvier 1906. *Action de l'acide bromhydrique sur les éthers-oxydes de l'hexanediol-1.6.*

Ibid., CXLV, p. 127, 8 juillet 1907. *Préparation des éthers méthyliques bromés de l'hexanediol. Préparation de l'heptanediol-1.7.*

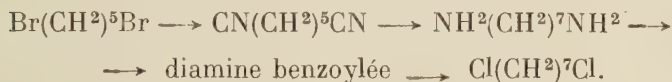
Bulletin, 4^e série, t. VII, p. 327, 11 mars 1910. *Synthèse des glycols biprimaires à l'aide des dérivés halogénés inférieurs de 2 degrés*, $\text{X}(\text{CH}^2)^n\text{X}$.

Ibid., p. 329. *Remarques sur la synthèse des éthers-oxydes de l'hexanediol-1.6; production d'éthers hexéniques* $\text{ROCH}^6\text{H}^{11}$.

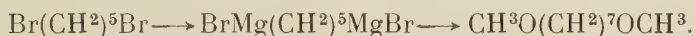
Bulletin, 4^e série, t. XIII, p. 519, 7 mai 1913. *Note sur les éthers hexéniques-1.5*, $(\text{RO}(\text{CH}^2)^4\text{CH}=\text{CH}^2)$.

Durant ce temps, J. v. Braun publiait la préparation des dérivés chlorés et bromés de la série grasse, à partir des composés aminés. La pipéridine lui donnait le dichloropentane et le dibro-

mopentane (1904); en 1905 et en 1906 il appliquait la même méthode à la transformation des amines, des amino-éthers, des diamines. C'est ainsi qu'il fut amené à préparer quelques dérivés de l'hexane et de l'heptane. Si l'on s'en tient aux grandes lignes on verra que j'ai suivi une méthode parallèle. Braun réalise les synthèses au moyen du cyanure de potassium, il passe des nitriles aux amines et aux dérivés halogénés; par exemple :



J'arrive au même point par le moyen des dérivés magnésiens



Lui-même, comparant les deux méthodes, accorde à cette dernière une plus grande facilité d'exécution et l'égalité du rendement; il l'a employée dans quelques cas, par exemple pour la préparation du diméthoxynonane.

On verra que je n'ai pas fait le même choix de composés. Il préfère les composés oxyphénylés, pour lesquels les rendements sont meilleurs; j'ai mieux aimé les dérivés oxyméthylés, qui bouillent à plus basse température et réagissent mieux. Il a donné à ses recherches une très grande étendue; je me suis borné à un champ plus restreint, j'y ai travaillé par des méthodes différentes et mes observations complètent et confirment les siennes.

CHAPITRE PREMIER

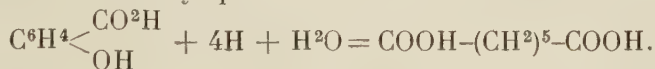
Réduction de l'Acide pimélique.

On sait que la formation d'un alcool primaire, RCH^2OH , par l'hydrogénation de l'acide correspondant, ne réussit pas quand on emploie l'acide lui-même. Le plus simple, comme l'ont montré MM. Bouveault et Blanc, est de faire réagir l'hydrogène naissant sur les éthers-sels (*Bulletin*, 3^e série, t. XXXI, p. 666). En suivant la technique qu'ils ont indiquée, on a l'une des meilleures préparations des alcools primaires.

Les diacides, traités de la même manière, devaient donner les glycols biprimaires. Les auteurs ont essayé leur méthode sur les principaux diacides normaux : acide succinique, acide glutarique, acide adipique, acide subérique, acide sébacique. MM. Blaise et Houillon l'ont appliquée à l'acide azélaïque (*Bulletin*, 4^e série, t. XXXI, p. 960.) De l'ensemble de ces recherches il résulte que la réaction réussit d'autant mieux que les fonctions sont plus éloignées l'une de l'autre. Elle va très bien avec l'acide sébacique et l'acide azélaïque; elle est un peu plus pénible pour l'acide subérique, très difficile pour l'acide adipique, impraticable pour l'acide glutarique et l'acide succinique. Les difficultés éprouvées dans le cas des acides inférieurs sont attribuées à deux causes : 1^o l'hydrogène est produit par l'action du sodium sur l'alcool absolu : or l'éthylate de sodium provoque la formation de combinaisons insolubles qui soustraient l'éther-sel à l'hydrogénation; 2^o les glycols inférieurs, insolubles dans l'éther, très solubles dans l'eau, sont très difficiles à séparer de la masse saline à laquelle ils se trouvent mélangés.

Comme on peut le remarquer, on ne cite pas d'essais faits avec l'acide pimélique, situé justement au point critique de la série. Il était intéressant de savoir s'il se comporterait comme les acides inférieurs ou comme les acides supérieurs.

L'acide pimélique dont j'ai eu besoin a été préparé par la méthode d'Einhorn (*Liebig's Annalen*, t. 286, p. 257), en hydrogénant l'acide salicylique :

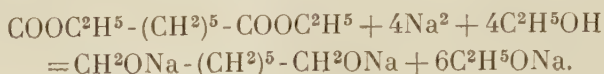


Dans un mélange bouillant d'alcool amylique (50 grammes) et de sodium (10 grammes), on verse peu à peu une solution de 5 grammes d'acide salicylique dans 100 grammes d'alcool amylique. Quand tout le sodium est dissous, on en ajoute encore progressivement 7 à 10 grammes, en évitant que la température s'élève au-dessus de 170°. Ensuite on refroidit à 100° et on agite avec un peu d'eau; on sépare la solution aqueuse, on la concentre, on ajoute de l'acide chlorhydrique pour mettre les acides en liberté et on épuise à l'éther. Le résidu obtenu après l'évaporation de l'éther est formé d'acide pimélique et d'acide salicylique. Il est inutile de les séparer : on éthérifie immédiatement par l'alcool éthylique. Le mélange des éthers-sels est lavé avec une dissolution de soude caustique, qui dissout le salicylate d'éthyle. La couche qui surnage est décantée, lavée à l'eau, séchée et distillée. Sous 35^{mm}, le pimélate d'éthyle passe à 164°. Si le lavage à la soude n'a pas été bien fait, on trouve une fraction bouillant à 133° (salicylate d'éthyle).

On a donc l'acide pimélique précisément sous la forme d'éther-sel, sous laquelle il doit être employé; on part d'une matière première très commune, l'acide salicylique; le rendement est avantageux, les manipulations sont simples et l'inconvénient d'opérer sur de petites quantités dans la réaction principale peut être atténué en menant de front plusieurs préparations. En somme, on aurait par là un excellent moyen d'aborder la série heptaméthylénique, si la réduction du pimélate d'éthyle se faisait bien.

Pour l'hydrogénation, j'ai suivi exactement les indications de

MM. Bouveault et Blanc (*Bulletin*, 3^e série, XXXI, p. 671). La réaction exige 8 atomes de sodium pour une molécule d'éther-sel



On met une fois et demie la quantité théorique de sodium, 12 atomes (276 grammes), pour une molécule d'éther pimélique (216 grammes).

30 grammes de pimélate d'éthyle, dissous dans 120 grammes d'alcool absolu, sont versés rapidement dans un ballon contenant 38 grammes de sodium. Le ballon est muni d'un réfrigérant ascendant, qui condense les vapeurs, et la vitesse d'introduction de la solution n'est limitée que par la puissance du réfrigérant. Lorsque la réaction est calmée, je chauffe au bain de paraffine de manière à maintenir l'ébullition pendant six heures. J'ajoute alors 50 grammes d'alcool pour achever la dissolution du métal, puis 50 grammes d'eau pour saponifier.

L'alcool est chassé par un courant de vapeur d'eau et on recherche le glycol dans la solution alcaline.

J'ai d'abord essayé de l'extraire par l'éther, comme fait Bouveault pour l'octanediol et ses homologues supérieurs : l'éther provenant de six épuisements, évaporé, n'a pas laissé de résidu appréciable.

J'ai eu recours alors à la longue manipulation décrite par le même pour l'extraction de l'hexanediol. La solution alcaline est exactement neutralisée par l'acide sulfurique; les cristaux de sulfate de soude sont séparés. Pour précipiter le reste de ce sel on ajoute aux eaux-mères de l'alcool concentré et on filtre. Le liquide clair évaporé laisse une masse visqueuse très volumineuse. On l'épuise à l'alcool absolu. La solution alcoolique est additionnée d'éther, qui détermine la formation d'un léger précipité; on sépare ce précipité et on évapore le liquide éthéro-alcoolique, qui doit contenir le glycol.

J'ai mis en œuvre 60 grammes de pimélate d'éthyle. La solution éthéro-alcoolique, évaporée au bain-marie, s'est réduite à

5 ou 6 grammes, dont la majeure partie distille dans le vide à basse température (alcool et éther). Un gramme environ passe de 150° à 180° sous 35^{mm}, et il y a un léger résidu solide.

Nous verrons que le glycol heptaméthylénique bout à 172°, sous 35^{mm}. Il y a donc lieu de le rechercher dans la fraction 150°—180° et, de fait, en faisant réagir l'isocyanate de phényle, j'ai obtenu le dicarbanilate, fusible à 133°–134°, qui sera décrit au chapitre VII.

En résumé, la réduction du pimélate d'éthyle donne l'heptanediol, mais le rendement est comme nul et le glycol ainsi obtenu n'aurait même pu être caractérisé si on ne l'avait connu d'avance, préparé par d'autres moyens.

Nous avons retrouvé ici les difficultés qu'ont éprouvées MM. Bouveault et Blanc dans la réduction de l'adipate d'éthyle : en effet, avec 62 grammes d'éther-sel, ils n'ont obtenu que deux grammes de glycol. Encore étaient-ils favorisés par la circonstance que l'hexanediol cristallise facilement et peut être caractérisé, même en petites quantités, par son point de fusion, tandis que l'heptanediol très déliquescent ne peut être séparé facilement de ses solutions aqueuses; on doit le purifier par distillation, ce qui exige des quantités un peu plus grandes.

La faiblesse du rendement invite à examiner les autres produits de la préparation qui pourraient donner des indications sur le sens de la réaction.

Lorsqu'on a séparé le sulfate de soude et évaporé les eaux-mères on a une masse visqueuse, qui contient le sel de sodium des acides organiques, en particulier de l'acide pimélique. Cette masse est si importante qu'elle paraît représenter tout l'éther-sel employé. Après l'avoir épuisée par l'alcool absolu, je l'ai redissoute dans l'eau et traitée par l'acide chlorhydrique. Par ce traitement, l'acide pimélique devrait se séparer en précipité blanc ou en couche huileuse : je n'ai obtenu ni huile ni cristaux. Les acides mis en liberté ont été extraits par l'éther et, après évaporation de l'éther, se sont présentés comme une huile, se solidifiant lentement en une masse gommeuse fusible entre 80° et 85°. Cette masse, agitée avec de l'eau bouillante, se dédouble en acide pimélique soluble dans l'eau et cristallisant par refroidissement,

et en un acide insoluble dont le point de fusion s'abaisse jusqu'à 35° par des traitements successifs à l'eau chaude. L'acide pimélique a été caractérisé par son point de fusion 106°; il forme de beaucoup la plus grande partie du mélange, 22 grammes, pour 4 grammes d'acide insoluble.

L'acide insoluble a un poids moléculaire très élevé; en effet son sel d'argent contient seulement 28 % d'argent, ce qui correspondrait dans le cas le plus simple, c'est-à-dire dans l'hypothèse d'un acide monobasique, à un poids moléculaire de 282. Les solutions alcalines de cet acide sont extrêmement visqueuses et ne traversent les filtres qu'avec une extrême lenteur. Nous sommes en présence d'un de ces produits de condensation, de ces goudrons, comme en donnent la plupart des réactions organiques. Il n'y a pas lieu d'en tenir compte.

Pourquoi l'acide pimélique, qui est en quantité prépondérante, ne s'est-il pas manifesté d'abord, mais seulement après le traitement prolongé par l'eau bouillante? Je pense qu'en effet il n'était pas libre, mais engagé dans un produit de condensation du genre de ceux que MM. Bouveault et Blanc ont rencontrés dans la réduction de l'acide succinique et de l'acide glutarique. Ils attribuent en grande partie à ces condensations les difficultés de l'hydrogénation.

CHAPITRE II

**Synthèse des éthers-oxydes de l'hexanediol-1.6 ;
produits secondaires : éthers-oxydes éthylé-
niques $\text{RO}(\text{CH}^2)^3\text{-CH}^2\text{-CH=CH}^2$.**

Les éthers-oxydes hexaméthyléniques que j'ai employés sont la diéthylène, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{OC}^2\text{H}^5$, la diméthylène, $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{OCH}^3$, et la diphénylène, $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{OC}^6\text{H}^5$. Comme ils forment la seule matière commode pour la préparation des éthers halogénés $\text{RO}(\text{CH}^2)^6\text{X}$ dont j'ai eu besoin, il est bon de savoir avec quelle difficulté et quel rendement on les obtient en partant des produits fournis par le commerce. J'ai suivi ici M. Hamonet, qui a amélioré les méthodes de Solonina, de Haworth et Perkin, et de Noyes (*Comptes rendus*, CXXXVI, p. 96). Voici la suite des opérations.

1° L'alcool allylique à 33 % du commerce, saturé de gaz chlorhydrique, donne du chlorure d'allyle, qui se sépare aisément par distillation ;

2° Le chlorure d'allyle absorbe à froid le gaz bromhydrique et se transforme en chlorobromure de triméthylène $\text{CH}^2\text{Cl-CH}^2\text{-CH}^2\text{Br}$;

3° Le chlorobromure traité par un alcoolate ou un phénate, RONa , donne un éther propylique chloré $\text{ROCH}^2\text{-CH}^2\text{CH}^2\text{Cl}$:

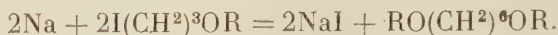


En traitant immédiatement l'éther chloré par le sodium on obtiendrait l'éther hexaméthylénique, mais avec un mauvais rendement ; pour avoir une réaction avantageuse il faut préalablement transformer l'éther chloré en éther iodé ;

4° On fait digérer l'éther chloré avec une solution alcoolique bouillante d'iodure de sodium :



5° Il reste à soumettre l'éther iodé à l'action du sodium pour doubler la molécule :



La première, la seconde et la quatrième réaction n'offrent aucune difficulté ; leur rendement est presque théorique. En particulier la seconde (action de l'acide bromhydrique sur le chlorure d'allyle) pour laquelle la théorie prévoit aussi bien le chlorobromure de propylène, $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CHBr}-\text{CH}^3$, que le chlorobromure de triméthylène, $\text{ClCH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{Br}$, donne presque exclusivement ce dernier. C'est à peine si en opérant sur des masses de plusieurs kilogrammes et en distillant soigneusement, j'ai obtenu, à côté du chlorobromopropane-1.3, bouillant à 144°, quelque cinquante grammes de son isomère 1.2, bouillant à 120°. Au lieu d'acide bromhydrique gazeux, Reboul employait l'acide bromhydrique fumant et il chauffait à 100° en tube scellé, complication bien inutile. (*Ann. de Ph. et de Ch.*, 5^e série, **14**, p. 787.)

La troisième réaction, préparation de l'éther chloré, se fait assez avantageusement, lorsqu'on a en vue la synthèse de la diphényline, $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{OC}^6\text{H}^5$. On traite alors le chlorobromure par le phénate de sodium dissous dans de l'alcool concentré. Gabriel emploie l'alcool absolu (*Berichte*, XXV, p. 416). J'ai vérifié qu'on peut se servir d'alcool à 92° sans que le rendement en souffre. On obtient 72 % de la théorie.

Si au contraire on se propose d'obtenir la diméthylène ou la diéthylène hexaméthylénique, il faudra traiter le chlorobromure de triméthylène par le méthylate ou l'éthylate de sodium, ce qui exige l'emploi d'alcool absolu. En outre les rendements sont mauvais. Haworth et Perkin ont obtenu 40 % pour la préparation de l'éthoxychloropropane, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^3\text{Cl}$, et 50 % pour l'éther chlorométhylque, $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^3\text{Cl}$ (*Journ. of ch. Soc.* **65**, p. 596). Ce sont les rendements que j'ai eus moi-même, en opérant très

lentement, à basse température, circonstances qui paraissent à priori favorables à la bonne marche de la réaction. L'alcoolate, agissant à la façon de la potasse et de la soude, enlève au chlorobromure les éléments de l'hydracide ; il se forme une grande quantité de composés éthyléniques, qui ne se produisent pas quand on emploie le phénate. Dans la préparation du chlorophénate le rendement n'est abaissé que par la formation d'une petite quantité de diphénoxypropane :



De là il résulte que la synthèse de la diphényline hexaméthylénique est beaucoup plus avantageuse que celle de la diméthylène et de la diéthylène. Je n'ai préparé ces dernières qu'en petite quantité, en vue des essais du chapitre III, et les remarques qui vont être exposées se rapportent surtout à la synthèse de la diphényline.

Il reste à parler de la réaction fondamentale, de l'action du sodium sur les éthers propyliques iodés, $\text{I}(\text{CH}^2)^3\text{OR}$.

§ 1^{er}. — Action du Sodium sur le Phénoxyiodopropane.

Quand on emploie le phénoxyiodopropane, $\text{I}(\text{CH}^2)^3\text{OC}^6\text{H}^5$, les produits de la réaction du sodium se séparent bien, en raison de l'élévation et de la distance des points d'ébullition. Il vaut mieux étudier d'abord ce cas ; avec l'iodométhoxypropane ou l'iodoéthoxypropane les séparations sont en effet moins nettes.

Les circonstances de la réaction, en particulier la température et la proportion des matières réagissantes pouvant avoir une influence, je précise les conditions dans lesquelles j'ai opéré. — 100 grammes de phénoxyiodopropane sont dissous dans 3 ou 4 volumes d'éther anhydre et mis dans un ballon refroidi à l'eau glacée ; j'ajoute 4 grammes de sodium en fil. Un tube abducteur débouchant sur la cuve à mercure permet de voir s'il se dégage des gaz : le dégagement gazeux est insignifiant. Je laisse reposer

un jour ; le lendemain le sodium est désagrégé ; j'en mets de nouveau. Le surlendemain j'ajoute encore 100 grammes de phénoxyiodopropane et 4 grammes de sodium. Et de jour en jour j'alimente en éther iodé et en sodium. — Pour une molécule d'éther iodé je mets un atome de métal et non un excès, afin d'éviter l'hydrogénation des produits éthyléniques qui se forment.

A la fin je chasse l'éther au bain-marie. On peut alors épuiser le résidu solide par la benzine bouillante : je trouve plus commode de l'attaquer par un mélange d'eau et de benzine modérément chauffé. L'eau dissout l'iodure et le phénate de sodium (1), la benzine s'empare des autres produits et on n'a qu'à decanter la couche supérieure.

L'extrait benzénique est distillé sous la pression de 35 millimètres. Le thermomètre monte sans interruption jusqu'à 230° ; à ce moment les cristaux de diphényline commencent à obstruer le réfrigérant. On arrête la distillation et on verse dans une assiette le contenu du ballon, qui se prend bientôt en une masse cristalline compacte : c'est le diphénoxyhexane. On le purifie par cristallisation dans l'alcool si l'on opère sur de petites quantités, dans la benzine si l'on a des quantités plus grandes.

Le diphénoxyhexane ainsi obtenu n'est pas tout à fait pur ; il contient environ 6 % de diphénoxypropane. En effet, quand on l'a décomposé par l'acide iodhydrique pour avoir le diiodohexane, à la distillation de l'iodure, outre le produit principal qui passe à 175° sous 35 millimètres, on trouve 6 % d'iodure de triméthylène distillant à 125°. La formation du diphénoxypropane s'explique par l'action du phénate de sodium sur le phénoxyiodopropane :



Les produits de tête sont repris et soigneusement distillés : ils se partagent en trois fractions, bouillant à 94°, à 145° et à 175°.

La fraction 175° est du phénoxyiodopropane : on la remettra

(1) La formation du phénate de sodium est corrélative de la production du triméthylène et du phénoxyhexène, comme nous le verrons.

en œuvre dans une préparation ultérieure. Les deux autres vont être étudiées.

Voici les poids des divers produits fournis par une préparation :

Phénoxyiodopropane employé	262 gr. .
— récupéré (fraction 175°).....	93 gr.
Fraction 94°	12 gr.
Fraction 145°	10 gr.
Résidu à 230°	47 gr.

Le rendement en diphénoxyhexane peut aller jusqu'à 60 % de la théorie (Hamonet). Ici, en admettant 47 grammes pour le poids de la diphényline et en déduisant de l'iodophényline employée la quantité qui a été récupérée, on trouve 53,6 %.

LA FRACTION 94°

La fraction 94° bout à 190° sous la pression ordinaire. Elle est constituée en majeure partie par du phénoxypropane, $C^6H^5OC^3H^7$ (Eb 190°. Cahours. *Bulletin Soc. ch.*, **21**, p. 78). En la traitant par l'acide iodhydrique on obtient en effet du phénol et de l'iodeure de propyle, avec un rendement de 70 %. L'iodeure de propyle a été caractérisé par son point d'ébullition, par sa densité et par le dosage de l'iode.

Point d'ébullition : 101°—102°. Les auteurs donnent 102°.

Densité : $D_{12} = 1,762$. Or, d'après Dobriner (*Liebig's Ann.* **243**, p. 25), la densité à 0° est 1,7829 et, en appliquant la formule d'interpolation, on trouve $D_{12} = 1,761$.)

Analyse : I %, trouvé : 75,05 et 74,52,
calculé pour C^3H^7I : 74,70.

Dans la fraction 94°, l'éther phénylpropylique est souillé d'un corps réducteur, car il donne, avec le permanganate de potassium alcalin, un précipité brun d'oxyde de manganèse. On peut le purifier par la méthode suivante :

30 grammes de produit brut sont traités à froid par une solution de permanganate à 2 %. On agite par un courant d'air pour assurer le contact. Lorsqu'on a mis 35 grammes de permanganate, le réactif ne se décolore plus : on entraîne à la vapeur d'eau.

On retrouve ainsi 20 grammes d'une huile qui a la densité et le point d'ébullition de l'éther phénylpropylique $D_0 = 0,9647$. Pinette donne $D_0 = 0,9639$ (*Liebig's Ann.*, **243**, p. 35).

Quant à la substance réductrice qui accompagne le phénoxypropane, elle ne saurait être que l'éther phénylallylique, qui bout à 192° – 194° et réagit de la même manière sur le permanganate (1). Si l'on considère le rendement obtenu en iodure de propyle, ou en phénoxypropane pur, on voit que la quantité d'éther phénylallylique ne dépasse guère 20 %. Il est singulier que dans cette fraction le produit éthylénique n'existe qu'en minime proportion, tandis que dans la suivante c'est le produit saturé qui manque.

J. v. Braun a signalé la formation des éthers saturés $C^6H^5OC^6H^{2n+1}$ dans l'action du sodium sur les éthers iodés $C^6H^5OC^6H^{2n}I$ (*Berichte XXXII*, 1954); il ajoutait du sodium jusqu'à disparition de l'éther iodé. Nous voyons ici que l'éther saturé se forme même sans excès de sodium.

LA FRACTION 145° : PHÉNOXYHÉXÈNE-1.5

Quelque soin qu'on ait apporté à la distillation, la fraction 145° retient encore des traces du produit supérieur, le phénoxyiodohexane, et elle contient de l'iode : on l'en débarrasse en la faisant digérer sur du sodium en fil, à la température du bain-marie ; puis on décante et on distille encore.

On a alors un liquide incolore, bouillant à 249° sous la pression ordinaire, d'une odeur aromatique très pénétrante, absorbant violemment le brome. Il est constitué presque uniquement par le phénoxyhexène-1.5, $C^6H^5O(CH^2)^4CH=CH^2$, comme le montre l'étude suivante.

Poids moléculaire. — La détermination du poids moléculaire a été faite par cryoscopie dans le bromure d'éthylène.

(1) On ne saurait employer le brome pour distinguer le phénoxypropane du phénoxypropène. Dans les deux cas il y a décoloration immédiate et abondant dégagement d'acide bromhydrique.

Poids du dissolvant	54 gr. 95.
Poids du produit essayé	0 gr. 926.
Point de congélation du dissolvant pur.....	8°43
— de la dissolution.....	7°29
Abaissement	1°14
Constante cryoscopique du dissolvant.....	119
Poids moléculaire : $\frac{11.900 \times 0,926}{54,95 \times 1,14} =$	175,9.
Calculé pour $C^6H^5OC^6H^{11}$:	176.

Réfraction moléculaire. — L'indice de réfraction pris à 12°,2 est 1,5104; la densité à la même température, 0,9524. Si l'on porte ces valeurs dans la formule de Lorenz et Lorentz qui donne la réfraction moléculaire,

$$\rho = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d}$$

pour $M = 176$, on trouve $\rho = 55,30$.

D'autre part, en admettant pour les réfractions atomiques les valeurs reçues, on a :

Pour 12 C	12 × 2,501 =	30,012
— 16 H	16 × 1,051 =	16,816
1 oxygène éther-oxyde		1,665
4 doubles liaisons : savoir 3 dans		
C^6H^5 et une dans C^6H^{11}	4 × 1,707 =	6,828
Réfraction moléculaire.....		55,321

L'expérience ayant donné 55,30, la concordance est satisfaisante.

Analyse élémentaire. — L'analyse élémentaire, appliquée à la fraction 145°, donne des nombres un peu trop faibles en carbone, qui décèlent la présence de matières étrangères :

1 ^{re} analyse : Poids de matière	0,1864	
Poids de l'eau.....	0,1503	H % 8,95
Poids d'acide carbonique..	0,5513	C % 80,66.
2 ^e analyse : Matière.....	0,1700	
Eau.....	0,1395	H % 9,11
Acide carbonique.....	0,5028	C % 80,55.
Théorie pour $C^6H^5OC^6H^{11}$: H % 9,09; C % 81,81.		

Mais, si l'on prépare le bibromure $C^6H^5OC^6H^{11}Br^2$ et qu'ensuite on régénère le corps éthylénique par l'action de sodium, comme il sera dit plus loin, le produit purifié donne à l'analyse des nombres convenables :

Matière	0,1818		
Eau	0,1504	H %	9,13.
Gaz carbonique	0,5458	C %	81,87.

Action du brome ; phénoxydibromohexane. — La bromuration du phénoxyhexène est délicate. Si l'on ne prend aucune précaution, il y a un abondant dégagement d'acide bromhydrique, ce qui montre que la réaction d'addition se complique de phénomènes de substitution, et, à la distillation, on n'a que des gou-drons. Je dissous le phénoxyhexène et le brome séparément dans un grand excès de chloroforme et je verse le brome lentement dans le phénoxyhexène, en agitant et en refroidissant avec de l'eau glacée ; je m'arrête avant d'avoir mis la quantité théorique. Il se forme malgré tout un peu d'acide bromhydrique.

Le chloroforme chassé, on peut purifier le produit en le lavant trois ou quatre fois avec son volume d'alcool. En effet, le dibromure est très peu soluble dans l'alcool ; le phénoxyhexène et les impuretés qui l'accompagnent se dissolvent au contraire aisément. Ensuite on sèche sur l'acide sulfurique. Après ce traitement j'ai fait l'analyse.

1 ^{re} analyse : Poids de matière	0,2068		
Bromure d'argent.....	0,2338	Br %	48,11.
2 ^e analyse : Matière	0,2374		
Bromure d'argent.....	0,2669	Br %	47,84.
Théorie pour $C^6H^5OC^6H^{11}Br^2$: Br %	47,62.		

On peut aussi purifier le phénoxydibromohexane en le distillant dans le vide, quoiqu'il y ait décomposition et polymérisation sensibles. La fraction principale passe à 208° sous 17 millimètres. Elle a donné à l'analyse :

1 ^{re} analyse : Poids de matière.....	0,2507		
Bromure d'argent.....	0,2841	Br %	48,21.
2 ^e analyse : Matière	0,2769		
Bromure d'argent.....	0,3106	Br %	47,73.

Ce phénoxydibromohexane est un liquide légèrement coloré en jaune, transparent quand il a été purifié par l'alcool, opalin s'il a été obtenu par distillation, bouillant à 208° sous 17 millimètres, de densité $D_0 = 1,5408$.

Il peut servir à préparer le phénoxyhexène pur. Pour cela on le dilue d'éther anhydre et on le soumet à l'action d'un excès de sodium en fil ; lorsque le sodium ne réagit plus, on décante le liquide, on le lave, on le sèche et on le distille. Le phénoxyhexène ainsi purifié a donné, à l'analyse, les nombres cités plus haut. La densité du phénoxyhexène pur est $D_0 = 0,9553$; le produit non purifié avait pour densité $D_0 = 0,9626$. Le point d'ébullition n'a pas changé (249° sous la pression atmosphérique), l'indice de réfraction est légèrement plus grand, $n = 1,5108$ au lieu de 1,5104.

Action complète de l'acide iodhydrique. Diiodohexane. — Le phénoxyhexène absorbe l'acide iodhydrique. L'action complète de ce réactif confirme l'existence de la liaison éthylénique et établit la présence de la fonction éther-oxyde. A cet effet on chauffe le phénoxyhexène, en tube scellé, à 100°, avec de l'acide iodhydrique fumant. Au bout de deux heures, le tube est abandonné au refroidissement, puis ouvert, et le contenu est saturé à nouveau d'acide iodhydrique, chauffé, etc., jusqu'à refus. On lave, on décolore par l'hyposulfite de sodium, on sèche et on distille sous 33mm.

Vers 80° il passe du phénol, qui cristallise et obstrue le réfrigérant si l'on n'y prend garde. Une seconde fraction distille à 155°-170°; il y a un résidu très peu important. — La fraction 155°-170°, lavée à la soude, pour la débarrasser complètement du phénol, passe à 159°-160°, sous la pression indiquée. C'est un diiodohexane : en dosant l'iode on trouve en effet :

1 ^{re} analyse : Poids de matière.....	0,2844	
Iodure d'argent	0,3947	I % 75,00.
2 ^e analyse : Matière	0,2614	
Iodure d'argent.....	0,3651	I % 75,47.
Calculé pour $C^8H^{12}I^2$: I %	75,14.	

Ce diiodure est un liquide brun, bien transparent, de densité

$D_o = 2,0458$. Il ne cristallise pas à 0° . Il est isomère du diiodohexane-1.6 de Solonina et de M. Hamonet, qui bout à 172° sous 33 mm et se prend dans la glace en cristaux fusibles à 9° . Il s'est produit selon l'équation :



une molécule d'acide iodhydrique ayant donné sur la double liaison un produit d'addition, tandis que la seconde réagissait sur la fonction éther-oxyde.

Action incomplète de l'acide iodhydrique, phénoxyiodohexane, $C^6H^5OC^6H^{12}I$. — Il est possible de faire agir l'acide iodhydrique sur la double liaison sans attaquer la fonction éther-oxyde. Dans une molécule de phénoxyhexène je fais arriver une molécule de gaz iodhydrique : l'absorption est rapide et la masse s'échauffe. Je laisse reposer un jour, je lave, je sèche et je distille sous 33^{mm}. Il ne passe presque rien avant 195° et le thermomètre se fixe à 205° : on obtient un *phénoxyiodohexane*, $C^6H^5OC^6H^{12}I$, liquide brun, qui ne se solidifie pas dans le mélange de glace et de sel ; $D_o = 1,4380$. En dosant l'iode on obtient :

1 ^{re} analyse :	Poids de matière.....	0,2938	
	Iodure d'argent	0,2277	I % 41,88.
2 ^e analyse :	Matière	0,2528	
	Iodure d'argent	0,2020	I % 42,20.
	Calculé pour $C^6H^5OC^6H^{12}I$	I % 41,74.	

Transformation du phénoxyhexène en phénoxyhexane et en iodohexane-1. — Il est établi par ce qui précède que le corps étudié est un éther-oxyde, que l'un de ses radicaux est le phényle, C^6H^5 , et que l'autre est un radical éthylénique, C^6H^{11} , comme l'exprime la formule $C^6H^5OC^6H^{11}$. Il reste à reconnaître la constitution du radical C^6H^{11} : nous allons montrer qu'il est linéaire et que le carbone qui porte le phénoxy est primaire.

Le phénoxyiodohexane, en solution étherée, réagit sur le magnésium pour donner une combinaison organométallique, que l'eau décompose en formant un phénoxyhexane :



Ce phénoxyhexane est un liquide incolore, bouillant à 246° sous la pression ordinaire, de densité $D_0 = 0,9426$.

Analyse : Poids de matière	0,1373		
Poids d'eau	0,1229	H %	9,94
Gaz carbonique	0,4078	C %	81,00
Calculé pour $C^6H^5OC^6H^{13}$:	H % 10,11 ;	C % 80,90.	

Chauffé avec de l'acide iodhydrique, à 100°, en tube scellé, jusqu'à saturation, il se dédouble en phénol et iodohexane



L'iodure ainsi obtenu bout à 79°–80° sous 31^{mm} et à 180° sous 763^{mm}; il a pour densité $D_0 = 1,473$. Ses constantes physiques l'identifient avec l'iodure d'hexyle normal primaire. Le point d'ébullition de ce dernier est en effet 179°,5 d'après Franchimont et Zincke (*Liebig's Ann.*, **163**, p. 196), 181°,4 d'après Lieben (*Ibid.*, **187**, p. 138). — J'ai relevé 180°, le thermomètre tout plongé dans la vapeur. La densité donnée par Franchimont, $D_0 = 1,4115$, diffère sensiblement de la nôtre, mais elle paraît trop faible. Lieben donne $D_0 = 1,4607$ et Dobriner, $D_0 = 1,4661$ (*Liebig's Ann.* **243**, p. 28).

Le phénoxyhexène a donc été transformé en iodure d'hexyle normal et primaire, ce qui suppose qu'il est lui-même normal, ainsi que tous ses dérivés; le groupe phénoxy est primaire, puisqu'il correspond à l'iode de l'iodure d'hexyle.

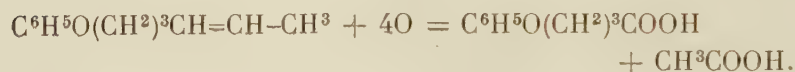
Place de la double liaison : oxydation du phénoxyhexène par le permanganate de potassium. — La place de la liaison éthylénique dans le groupe C^6H^{11} sera établie par l'étude des produits d'oxydation.

J'emploie d'abord le permanganate de potassium. J'opère à froid et en liqueur alcaline. Le phénoxyhexène est mis dans une fiole avec une solution de permanganate à 2 %; comme les liquides ne se mélangent pas, on agite par un courant d'air. La quantité de permanganate est calculée pour fournir 4 atomes d'oxygène à une molécule du corps éthylénique. Quand le liquide est décoloré on enlève le bioxyde de manganèse, on concentre et on acidule avec de l'acide sulfurique : il se dégage une grande quantité

de gaz carbonique, puis il se sépare un acide solide. C'est l'acide phénoxyvalérianique, si la double liaison est terminale :



ou l'acide phénoxybutyrique, si la double liaison est située entre le quatrième et le cinquième carbone :



Les auteurs indiquent pour ces deux corps à peu près le même point de fusion : 64° et 66°. On ne saurait les distinguer par ce caractère. J'ai eu recours au sel d'argent.

Pour obtenir ce sel, j'ajoute l'acide à une dissolution d'ammoniaque, de manière à avoir un léger excès d'acide non dissous ; je filtre et, dans la solution claire, je verse une solution d'azotate d'argent. Le sel d'argent se précipite en une masse blanche caséuse, qui ne brunit que très lentement à la lumière. Le précipité est lavé par décantation, égoutté sur un filtre, séché à 100° et analysé :

1 ^{re} analyse : Poids du sel	0,2229	
Chlorure d'argent	0,1059	Ag % 35,76.
2 ^e analyse : Sel	0,1990	
Chlorure d'argent	0,0952	Ag % 36,00.
Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^4\text{COOAg}$:		Ag % 35,88
— pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^3\text{COOAg}$:		Ag % 37,72.

Les analyses sont en faveur de la première hypothèse. D'ailleurs le liquide où l'on a fait la séparation des acides n'a pas l'odeur de l'acide acétique.

Oxydation du phénoxyhexène par l'ozone. — On sait, d'après les travaux de Harries (*Berichte*, années 1903 et 1904), que les corps éthyléniques absorbent une molécule d'ozone par double liaison et que l'ozonide ainsi formé peut être décomposé en une molécule d'acide et une molécule d'aldéhyde. Le phénoxyhexène-1,5 doit

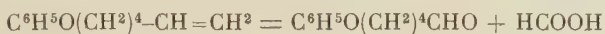
donner l'ozonide $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^4\text{CH}=\text{CH}^2$, qui se dédoublera en



acide phénoxyvalérianique et aldéhyde formique :



ou en aldéhyde phénoxyvalérianique et acide formique :



Le phénoxyhexène est soumis à l'action d'un courant lent d'oxygène ozoné jusqu'à ce que la viscosité n'augmente plus. On a ainsi un liquide jaune, d'odeur pénétrante, qui ne s'est solidifié ni dans la glace, ni dans le mélange de glace et de sel.

Pour décomposer l'ozonide, je l'ai chauffé avec une solution concentrée de carbonate de sodium, en agitant fréquemment et élevant peu à peu la température jusqu'à l'ébullition ; il y a un abondant dégagement de gaz carbonique, qui permet de suivre la marche de la décomposition. A la fin on sépare du résidu huileux la solution alcaline (A) qui contient les acides. Le résidu est ensuite agité avec une solution concentrée de bisulfite de sodium. Le bisulfite se prend en masse en formant une combinaison (B) qui contient les aldéhydes.

(A) *La solution alcaline*, acidulée par l'acide sulfurique, a donné l'acide déjà obtenu avec le permanganate. Voici les résultats de l'analyse du sel d'argent :

1 ^{re} analyse :	Poids du sel	0,4051	
	Chlorure d'argent	0,1910	Ag % 35,50.
2 ^e analyse :	Sel	0,1670	
	Chlorure d'argent	0,0806	Ag % 35,76.
	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^4\text{COOAg}$		Ag % 35,88.

La décomposition de l'ozonide peut aussi produire de l'acide formique (v. ci-dessus, deuxième équation). Ce dernier a été recherché dans la liqueur sulfurique : on l'a soumise à l'entraînement à la vapeur d'eau ; le liquide condensé a été neutralisé par le carbonate de calcium, filtré et évaporé à sec. Le résidu solide

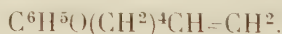
est du formiate de calcium, comme le montrent les essais suivants.
 1^o Une partie, dissoute dans l'eau, a été chauffée avec une solution de chlorure mercurique : il s'est formé un abondant précipité de chlorure mercurieux. 2^o Une autre partie a été mise dans un tube à essais avec de l'acide sulfurique concentré : il y a un dégagement gazeux abondant et le gaz, recueilli dans une éprouvette, brûle avec la flamme bleue de l'oxyde de carbone.

(B) La combinaison bisulfite est dissoute dans un excès d'eau tiède. La solution est souillée de produits huileux, qui doivent provenir des impuretés du phénoxyhexène et dont la quantité est insignifiante quand on a poussé jusqu'au bout l'action de l'ozone; on les enlève par décantation, par filtration et lavage à l'éther. La solution, concentrée ensuite au bain-marie et refroidie, dépose des cristaux que l'on purifie par deux nouvelles cristallisations. On y dose le soufre.

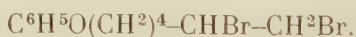
1 ^{re} analyse : Poids de substance	0,2011	
— Sulfate de baryum	0,1622	S % 11,07.
2 ^e analyse : Substance	0,1678	
— Sulfate de baryum	0,1343	S % 10,99.

Calculé pour la combinaison bisulfite de l'aldéhyde phénoxy-valérianique $C^6H^5O(CH^2)^4CHO, SO^3HNa$: S % 11,39.

Conclusions. — Le produit qui constitue la fraction 145° dans la synthèse du diphénoxyhexane, est le phénoxyhexène-1,5



Le dérivé dibromé est le *dibromophénoxyhexane-1.5.6*

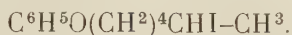


Le produit de l'action complète de l'acide iodhydrique est le *diiodohexane-1.5*



En effet, ce diiodure possède un iode primaire, celui qui remplace le groupe phénoxy, et, dans l'addition de l'acide iodhydrique sur la double liaison, l'iode a pris la position secondaire, sans quoi l'on aurait le diiodohexane de Solonina et de Hamonet, qui a des propriétés nettement différentes.

L'action incomplète de l'acide iodhydrique donne le phénoxyiodohexane-1.5



Solonina a parlé d'un phénoxyhexène-1.4, bouillant à 234°-237°, qu'il a d'abord obtenu dans l'action du phénate de sodium sur le dibromohexane-1.5 et qu'il a retrouvé, distillant de 242° à 246°, en étudiant les produits de la décomposition de l'hexaméthylène-diamine par l'acide azoteux (*Journal de la Soc. Russe*, **30**, p. 618). Il n'a pas établi la place de la double liaison par la nature des produits d'oxydation. Il s'est appuyé seulement sur une réaction de l'acide sulfureux qui forme des combinaisons solides amorphes avec les dérivés allyliques (groupe $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2-$) et ne réagit pas avec les composés propyléniques (groupe $\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}-$). Dans le cas présent il n'y a pas de combinaison sulfureuse ; mais la réaction, vérifiée pour des chaînes à 3 carbones, s'applique-t-elle aux chaînes plus longues ? Solonina lui-même donne sa conclusion comme seulement *probable* ; il reconnaît que l'hexaméthylène-diamine aurait dû donner des corps éthyléniques à fonction terminale et recourt à l'hypothèse d'une migration sous l'influence de la potasse. Enfin on peut se demander, en considérant les points d'ébullition, s'il a eu le même produit que nous, ou même s'il a eu un produit bien défini.

§ 2. — Action du sodium sur l'éthoxyiodopropane : éthoxyhexène-1.5.

Pour obtenir la diéthylène hexaméthylénique je fais réagir le sodium sur l'éthoxyiodopropane $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^3\text{I}$, en observant les conditions indiquées pour la synthèse de la diphenylène. La masse solide donnée par la réaction est ici épuisée par l'éther ordinaire. On distille l'extract éthéré sous la pression atmosphérique. A 208°, on obtient, avec un rendement de 40 %, le diéthoxyhexane-1.6, décrit par Noyes (*Am. ch. Journ.*, **19**, p. 771).

Avant 208° on a deux points fixes. L'un, vers 175°, correspond à

l'éthoxyiodopropane non attaqué ; l'autre est situé à 140°-145°.

Je devais retrouver ici les produits secondaires de la synthèse précédente, à la substitution près du radical *éthyle* au *phényle*. De fait, la fraction 140°-145° contient l'éthoxyhexène $C^2H^5OC^6H^{11}$, analogue au phénoxyhexène. Quant à l'éther éthylallylique, $C^2H^5OC^3H^5$, et à l'éther éthylpropylique, $C^2H^5OC^3H^7$, qui sont très volatils, ils ont été entraînés quand on a chassé l'éther et, comme ils présentent peu d'intérêt, je ne les ai pas recherchés.

FRACTION 140°-145°

Noyes, qui préparait le diéthoxyhexane par l'action du sodium sur le bromoéthoxypropane $Br(CH^2)^3OC^2H^5$, a aussi obtenu une fraction 140°-143°. Il en a donné l'analyse : H % 12,24, C % 70,8. Il a reconnu qu'elle était complexe. En effet, si on la dissout dans l'acide sulfurique et qu'ensuite on étende d'eau, une partie seulement se reprécipite, un quart environ, le reste ayant formé avec l'acide sulfurique une combinaison soluble dans l'eau. Il regarde la partie reprécipitée comme étant du diéthoxypropane, $C^2H^5O(CH^2)^3OC^2H^5$, corps préparé précédemment par lui, lequel bout à 142°. (*Am. ch. Journ.*, *ibidem.*)

Que notre fraction 140°-145° soit identique avec le produit de Noyes, cela résulte de la concordance des résultats de l'analyse : je trouve C % = 69,82 ; H % = 12,26. La présence du diéthoxypropane n'a rien que de vraisemblable, puisque j'ai démontré qu'il se forme du diphénoxypropane dans la synthèse du diphénoxyhexane. Mais la partie principale du produit est ce corps dont Noyes n'a pas déterminé la nature, qui se combine chimiquement avec l'acide sulfurique et ne se précipite plus quand on étend d'eau ; c'est l'éthoxyhexène ; je l'ai isolé en faisant son dibromure.

Ethoxydibromohexane $C^2H^5OC^6H^{11}Br^2$. — La fraction étudiée est soumise à l'action du brome. La bromuration se fait beaucoup plus régulièrement que celle du phénoxyhexène, sans dégagement d'acide bromhydrique. J'opère en solution chloroformique ; au commencement le brome est instantanément décoloré ; à la fin

la réaction est plus lente et, faute d'en pouvoir distinguer le terme, on est entraîné à mettre un excès de brome qu'on peut d'ailleurs enlever par un courant d'air, ou en lavant à la potasse.

Après avoir chassé le chloroforme je distille sous 30^{mm} : une partie passe avant 100°, la partie du produit primitif qui ne s'est pas combinée avec le brome. Ensuite, à 154°, vient le dibromure.

L'éthoxydibromohexane est un liquide légèrement brun, de densité $D_0 = 1,5536$. L'analyse a donné des valeurs concordant avec la formule $C^6H^5OC^6H^{11}Br^2$:

Poids de matière	0,2625	
Bromure d'argent	0,3438	Br % 55,73
Calculé pour $C^2H^5OC^6H^{11}Br^2$		Br % 55,55.

Par analogie avec le phénoxydibromohexane, nous pouvons admettre la formule développée $C^2H^5O(CH^2)^4CHBr-CH^2Br$.

Ethoxyhexène-1,5 : $C^2H^5O(CH^2)^4CH=CH^2$. — L'éthoxyhexène se prépare en décomposant son dibromure par le sodium :



Le dibromure est convenablement dilué d'éther absolu, pour que la réaction ne soit pas trop vive ; on y met, en plusieurs fois, un excès de sodium en fil. La réaction a lieu à froid ; pour la terminer on chauffe à l'ébullition de l'éther. On décante ensuite le liquide et on le distille sous la pression atmosphérique. Le produit éthylénique passe à 143°. C'est un liquide incolore, d'une odeur très agréable et très forte; de densité $D_0 = 0,8103$.

L'analyse a donné :

Poids de matière.....	0,1777	
Eau	0,2058	H % 12,85
Acide carbonique	0,4862	C % 74,62
Calculé pour $C^2H^5OC^6H^{11}$: H % 12,50; C % 75,00.		

Le pouvoir réfringent pris à 12°,5 est 1,4184; la densité à la même température, 0,7998. En admettant le poids moléculaire 114 on trouve pour la réfraction moléculaire $\rho = 40,36$. La valeur théorique est 40,21.

Ce corps, étant l'analogue du phénoxyhexène-1,5, doit avoir la formule développée $C^6H^5O(CH^2)^4CH=CH^2$, qui est d'ailleurs confirmée par la synthèse ci-après.

La préparation de l'éthoxyhexène, on le remarquera, est moins simple que celle du phénoxyhexène. La distillation donne le phénoxyhexène presque pur ; l'analyse l'indique :

Trouvé	C %	80,66;	H %	9,11
Théorie		81,81		9,09.

Au contraire, la fraction qui contient l'éthoxyhexène est très impure :

Trouvé	C %	69,82;	H %	12,26
Théorie		75		12,50

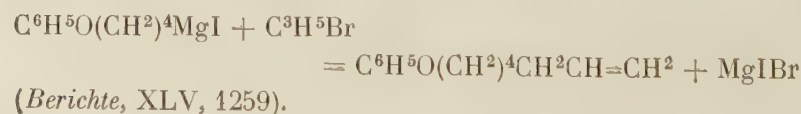
et il est nécessaire de passer par l'intermédiaire du bibromure.

Cette anomalie s'explique par la différence des positions que prend l'éther triméthylénique $RO(CH^2)^3OR$, dans l'un et dans l'autre cas, vis-à-vis des autres produits. Le diphénoxypropane, qui bout très haut, vers 330° , accompagne le diphénoxyhexane et le phénoxyhexène ($Eb\ 249^\circ$) en est exempt. Le diéthoxypropane, qui bout à 141° , va souiller l'éthoxyhexène, dont le point d'ébullition est à peu près le même, 143° .

Synthèse de l'éthoxyhexène-1,5. — On sait, depuis les observations de M. Tiffeneau (*Bull. Soc. Ch.*, 3^e série, **29**, p. 1157) et de MM. Barbier et Grignard (*ibid.* **31**, p. 841), avec quelle facilité le bromure et l'iode d'allyle réagissent sur les composés magnésiens, selon l'équation



J. v. Braun a utilisé cette propriété pour préparer le phénoxyoctène et le phénoxyheptène : il condense le bromure d'allyle avec les dérivés magnésiens des éthers phénoxyhalogénés. Par exemple :



Pour obtenir par cette méthode le phénoxyhexène-1.6, il faudrait que le phénoxyiodopropane-1.3 formât un composé organo-métallique, ce qui n'a pas lieu. Mais le magnésium réagit normalement sur l'éthoxyiodopropane $C^2H^5O(CH^2)^3I$ (Hamonet) et on peut faire la synthèse de l'éthoxyhexène :



Je fais le dérivé magnésien de l'éthoxyiodopropane. J'y ajoute, goutte à goutte, la quantité équivalente d'iodure d'allyle : la masse s'échauffe, mais la réaction est modérée et facile à régler. Je chauffe ensuite quelque temps à l'ébullition et je traite le contenu du ballon de la manière ordinaire. J'obtiens ainsi un liquide bouillant à 143°, identique avec l'éthoxyhexène provenant de la synthèse du diéthoxyhexane : les deux produits ont même point d'ébullition et même densité.

Nous remarquerons que le radical allylique doit se souder à la chaîne propylique par le carbone qui portait l'iode et que la double liaison se trouve ainsi placée entre le cinquième et le sixième carbone, conformément à ce qui a été démontré pour le phénoxyhexène.

§3. — Action du sodium sur le méthoxyiodopropane : méthoxyhexène.

La diméthylène hexaméthylénique, $CH^3O(CH^2)^6OCH^3$, s'obtient par l'action du sodium sur le méthoxyiodopropane, $CH^3O(CH^2)^3I$. Je conduis cette synthèse de la même manière que les deux précédentes ; l'épuisement des produits se fait par l'éther, comme pour la diéthylène. La distillation de la solution étherée donne comme fraction principale le diméthoxyhexane, bouillant à 178°. L'iodométhylène qui a échappé à la réaction passe vers 160°. Une fraction importante se rassemble à 125° ; elle contient le méthoxyhexène. Quant à l'éther méthylpropylique (*Eb.* 39°) et à l'éther méthylallylique (*Eb.* 46°) prévus par la raison d'analogie, ils sont forcément entraînés dans l'éther ordinaire.

Voici les proportions des divers produits :

Méthoxyiodopropane employé (1 mol.).....	200 gr.
— récupéré.....	29 gr.
Diméthoxyhexane.....	21 gr.
Fraction 125° (méthoxyhexène).....	13 gr.

Le rendement, en tenant compte de l'iodométhylène récupérée, est seulement de 33 % de la théorie. Si l'on compare ces nombres avec ceux qui ont été obtenus dans la synthèse de la diphényline, on remarquera qu'ici l'action du sodium laisse beaucoup moins d'iodoéther, que le rendement en éther hexaméthylénique est notablement plus faible, que la proportion d'éther hexénique est plus forte.

FRACTION 125°

La fraction 125° contient le méthoxyhexène. L'analyse montre qu'il est moins impur que n'était l'éthoxyhexène, dans la synthèse précédente. Je trouve :

1° C % 71,61	H % 11,19
2° 71,73	11,56
Calculé pour $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^{11}$: C % 73,68 ; H % 12,28.	

La détermination du poids moléculaire conduit à la même conclusion : elle a été faite par cryoscopie dans l'acide acétique :

Poids du dissolvant.....	100 gr.
Point de congélation.....	10°19
Poids du produit essayé.....	4 gr. 5
Point de congélation de la solution.....	8°66
Abaissement.....	1°53
Constante cryoscopique.....	39
Poids moléculaire $\frac{39 \times 100 \times 4,5}{100 \times 1,53} =$	114,7
Calculé pour $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^{11}$ poids mol.	114.

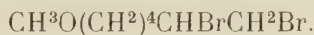
Cependant, pour avoir le produit pur, on est obligé de passer par l'intermédiaire du bibromure.

Méthoxydibromohexane-1.5.6. — La fraction 125°, diluée de chloroforme, est soumise à l'action du brome. La réaction n'offre aucune difficulté et, en opérant de la manière ordinaire, on obtient

un produit bouillant à 148°-149° sous la pression de 30^{mm}. L'analyse montre qu'on a le méthoxydibromohexane $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^{11}\text{Br}^2$:

1 ^{re} analyse : Poids de matière.....	0,207		
Bromure d'argent.....	0,2852	Br %	58,62
2 ^e analyse : Matière.....	0,2762		
Bromure d'argent.....	0,3789	Br %	58,37
Calculé pour $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^{11}\text{Br}^2$		Br %	58,39.

La formule devant correspondre à celle du phénoxydibromohexane-1.5.6, est



C'est un liquide légèrement brun, de densité $D_0 = 1,5926$.

Méthoxyhexène-1.5. — Le dibromométhoxyhexène, soumis à l'action du sodium, régénère le méthoxyhexène. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 125° sous la pression ordinaire, de densité $D_0 = 0,8065$.

Analyse : Poids de matière	0,2085		
Eau.....	0,2309	H %	12,30
Acide carbonique.....	0,5627	C %	73,64
Calculé pour $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^{11}$: H %	12,26	C %	73,68.

Par raison d'analogie avec le phénoxyhexène et l'éthoxyhexène, on admettra la formule développée :



§ 4. — *Mode de formation des produits hexéniques observés dans la synthèse des éthers de l'hexanediol-1.6.*

Pour expliquer la formation des produits hexéniques dans la synthèse de l'hexanediol, j'ai d'abord supposé que le sodium agissait sur les éthers-oxydes et leur enlevait une molécule d'alcool, ou de phénol. Par exemple, on aurait



Noyes dit, en effet, que le sodium attaque *lentement* le diéthoxyhexane, en donnant un *produit boueux vert, à la formation duquel on peut attribuer la faiblesse des rendements*.

Pour contrôler cette hypothèse, j'ai mis du diméthoxyhexane à digérer sur du fil de sodium. La préparation a été abandonnée pendant trois semaines à la température du laboratoire (15° à 20°). Le sodium a d'abord été un peu attaqué, par suite de la présence d'une petite quantité de produits iodés; j'en ai mis du nouveau, qui est resté intact et brillant. A la fin j'ai décanté et distillé le liquide. Rien n'est passé avant la température d'ébullition du diméthoxyhexane, c'est-à-dire avant 178°. Or le méthoxyhexène bout à 125°. Cette expérience ayant été faite précisément dans les conditions de nos synthèses, il est acquis que le méthoxyhexène ne se produit pas par la réaction du sodium sur la diméthylène préalablement formée.

Dans un second essai, j'ai mis en présence du diphénoxyhexane bien purifié et du fil de sodium. Le métal est resté brillant pendant plus d'une année.

Si les éthers hexéniques ne se forment pas par la décomposition des éthers-oxydes saturés, il reste qu'ils se produisent par synthèse.

Dans l'action du sodium sur le phénoxyiodopropane, M. Hamonet a signalé la formation du triméthylène, qui s'explique par l'équation



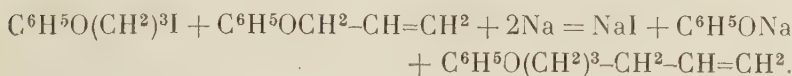
Le sodium peut donc enlever le groupe *phénoxy*le aussi bien que l'iode. (Hamonet, *Comptes rendus*, CXXXVIII, p. 96.)

D'autre part, dans un milieu alcalin comme celui dont il s'agit, rien n'est plus vraisemblable que la formation des éthers allyliques :



Pour faire apparaître le phénoxyhexène il suffit que le sodium condense une molécule d'éther phénoxyiodopropylique avec une

molécule d'éther phényllallylique, en enlevant l'iode d'une part et d'autre part le *phénoxyle* :



Cette hypothèse est confirmée par l'aptitude réactionnelle bien connue des composés allyliques ; elle explique la rareté relative de l'éther phényllallylique dans les produits de tête du diphénoxyhexane, ce corps tendant à se transformer par hydrogénation en phénoxypropane ou à former, avec l'éther phénoxyiodopropylique, du phénoxyhexène. Elle peut d'ailleurs être soumise au contrôle de l'expérience.

Expérience de contrôle. — J'ai fait simultanément deux synthèses de diphénoxyhexane. Dans l'une (I) j'ai employé une molécule de phénoxyiodopropane (262 grammes), un atome de sodium (23 grammes) et 50 grammes de phénoxyallyle, $\text{C}^6\text{H}^5\text{OC}^3\text{H}^5$. Dans l'autre (II), j'ai mis une molécule de phénoxyiodopropane et un atome de sodium, sans éther allylique. Les produits étaient dilués de la même quantité d'éther et contenus dans deux fioles placées côte à côte, dans la même cuve d'eau glacée. Le sodium a été ajouté de jour en jour, à raison de 4 grammes chaque fois. Au commencement le métal était attaqué sensiblement plus vite dans la première fiole que dans la seconde; la différence s'est ensuite atténuée.

Une fois le sodium désagrégé, les produits ont été traités de la manière ordinaire. Voici les fractions obtenues dans la distillation, sous 35^{mm} :

Fraction 94° : phénoxypropane et phénoxypropène	21 gr.	12 gr.
Fraction 145° : phénoxyhexène	45 gr.	10 gr.
Fraction 175° : phénoxyiodopropane ..	126 gr.	93 gr.
Résidu à 230° : diphénoxyhexane.....	38 gr.	47 gr.

On remarque immédiatement :

1° Que le phénoxyallyle employé a presque entièrement disparu. Ce qui en reste doit se trouver dans la fraction 94°. Or

nous n'avons là que 21 grammes, c'est-à-dire 9 grammes seulement de plus que dans la seconde synthèse;

2° La proportion du phénoxyhexène a été quadruplée ;

3° Il reste plus d'éther iodé dans la première expérience que dans l'expérience témoin. On avait dans les deux cas le même poids de sodium : si le métal a réagi sur une plus grande quantité d'éther allylique, conséquemment il a attaqué moins d'éther iodé ;

4° Le poids du diphénoxyhexane est moins grand dans la première expérience que dans la seconde. Toutefois, si l'on calcule le rendement selon la règle que nous avons adoptée, en déduisant de l'iodoéther employé la quantité récupérée, on trouve à peu près la même valeur, 53-54 % de la théorie.

On peut conclure de ces observations que le phénoxypropène, par l'action du sodium, se condense avec le phénoxyiodopropane selon l'équation donnée plus haut. Et, selon toute probabilité, on doit attribuer à cette cause la formation du phénoxyhexène dans la synthèse du diphénoxyhexane.

Préparation du phénoxyhexène. — Les mêmes observations suggèrent une préparation systématique du phénoxyhexène. Il suffira de faire agir le sodium sur un mélange équimoléculaire de phénoxyiodopropane et de phénoxypropène. La production du diphénoxyhexane ne sera plus qu'une réaction secondaire, dont on diminuera l'importance en mettant un excès d'éther allylique. En effet il nous a suffi de mettre une faible quantité de phénoxyallyle pour que le poids du phénoxyhexène dépassât celui de la diphényline.

On peut remarquer la ressemblance entre cette synthèse et celle de l'éthoxyhexène donnée précédemment. L'éthoxyhexène a été obtenu en condensant l'éthoxyiodopropane avec l'iodure d'allyle, par le moyen du magnésium,



Ici nous arrivons au but en remplaçant le magnésium par le sodium et l'iodure d'allyle par le phénate d'allyle.

En terminant, résumons les faits acquis au cours de ce chapitre.

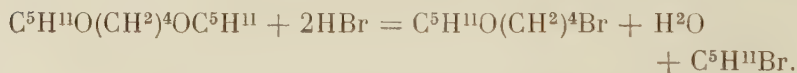
La synthèse des éthers hexaméthyléniques est une réaction fort complexe, comme l'indique, à première vue, la faiblesse des rendements. Outre les gaz, triméthylène et propylène, étudiés par M. Hamonet, il se forme des produits secondaires liquides, parmi lesquels se trouvent l'éther propylique $\text{ROCH}^2\text{--CH}^2\text{--CH}^3$, l'éther allylique $\text{ROCH}^2\text{--CH=CH}^2$, le diéther triméthylénique, $\text{RO(CH}^2\text{)}^3\text{OR}$, l'éther hexénique, $\text{RO(CH}^2\text{)}^3\text{CH}^2\text{--CH=CH}^2$. De ces composés les éthers hexéniques méritent seuls de retenir l'attention. Ils ne paraissent pas avoir été décrits et peuvent servir à préparer un grand nombre de dérivés. Le fait qu'on les obtient en quantité notable dans la synthèse des éthers hexaméthyléniques relève singulièrement la valeur de cette réaction. J'ai étudié les circonstances de leur formation et montré comment on peut les préparer systématiquement dans des conditions avantageuses. Enfin, j'ai établi leur composition, leur constitution, leurs propriétés et formé quelques-uns de leurs dérivés.

CHAPITRE III

Action limitée de l'acide bromhydrique sur les éthers-oxydes de l'hexane-diol.

D'après le plan exposé dans l'Introduction, il s'agit maintenant de transformer les diéthers hexaméthyléniques $\text{RO}(\text{CH}_2)^6\text{OR}$ en éthers halogénés $\text{RO}(\text{CH}_2)^6\text{X}$.

M. Hamonet (*Comptes rendus*, CXXXVIII, 975) a préparé la bromoamyline du butanediol, $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}(\text{CH}_2)^4\text{Br}$, et celle du pentanediol, $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}(\text{CH}_2)^5\text{Br}$, par l'action ménagée de l'acide bromhydrique sur la diamyline correspondante.



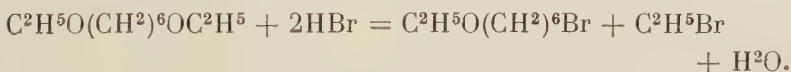
« Si l'on fait passer de l'acide chlorhydrique gazeux dans la
« diamyline, la réaction est à peu près nulle. Au contraire l'acide
« iodhydrique, vivement absorbé, agit à la fois sur les deux
« groupes et les transforme presque totalement en fonctions iodées.
« $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{I}$ et $\text{I}(\text{CH}_2)^4\text{I}$. L'acide bromhydrique se comporte tout
« autrement ; il est encore très facilement absorbé, même à
« froid ; mais, si l'on a soin d'éviter l'élévation de la température
« et de ne laisser absorber que 2 mol. d'acide par molécule de
« diamyline, la réaction a lieu, en majeure partie du moins, sur
« une seule fonction éther et l'on obtient un éther-oxyde
« bromé. » (*Loc. cit.*)

Il n'y avait pas lieu de douter que la méthode fût applicable dans la série de l'hexane. Mais, comme les éthers amyliques de

l'hexanediol bouillent à une température trop élevée pour être d'un usage commode, j'ai cru qu'il serait sans conséquence de les remplacer par les éthers éthyliques ou méthyliques. L'expérience a montré le contraire : le choix du radical influe sur le sens de la réaction. En particulier, quand on emploie la diéthylène ou la diméthylène, à côté du bromoéther et du bibromure il se forme des composés à fonction alcoolique : le glycol et l'éther-alcool $\text{RO}(\text{CH}_2)^6\text{OH}$. De ce fait la préparation du bromoéther se complique au point de devenir impossible ; mais on arrive à d'autres dérivés intéressants (1).

§1^{er}. — *Action de l'acide bromhydrique sur le diéthoxyhexane-1.6.*

J'ai d'abord essayé la préparation de l'éther éthylique bromé par l'action du gaz bromhydrique sur la diéthylène :



Une molécule de diéthylène est mise dans une fiole entourée d'eau glacée ; on y fait arriver un lent courant de gaz bromhydrique ; le courant est réglé de manière que la température ne monte pas au-dessus de 15°. Quand deux molécules d'acide ont été absorbées, ce qu'on reconnaît par l'augmentation du poids de la fiole, la préparation est abandonnée un ou deux jours à la température du laboratoire et ensuite chauffée quelque temps vers 40°.

Des dosages acidimétriques ont permis de suivre la marche de la réaction. Une préparation, abandonnée pendant 36 heures à la température du laboratoire (22°), contient encore 36 % d'acide libre. Entre 36 et 56 heures les dosages n'accusent pas de différence. La même préparation, maintenue 12 heures à 35°,

(1) Les points essentiels de ce chapitre ont été donnés aux *Comptes rendus*, le 8 janvier 1906. A cette époque personne n'avait, que je sache, rien publié relativement à la formation de la fonction alcool par l'action de l'acide bromhydrique à froid sur les éthers-oxydes,

contient encore 20 % d'acide libre. — Cependant je n'ai pas chauffé au delà de 40°, l'élévation de la température étant préjugée plus favorable à la formation du bibromure qu'à celle de la bromoéthylène.

Lorsqu'on juge la réaction assez avancée, on lave, on sèche et on distille. On sépare sans peine le bromure d'éthyle, qui bout à 39° sous la pression atmosphérique : il reste un mélange, que l'on distille sous pression réduite (35^{mm}). Ce mélange est très difficile à résoudre en ses constituants. Le point d'ébullition monte sans arrêt de 80° à 180° ; les points fixes ne se manifestent qu'après de nombreuses distillations et, si loin qu'on poursuive celles-ci, on n'arrive pas à des séparations nettes.

Les produits réunis de quatre préparations, portant sur environ 400 grammes de diéthylène, ont donné, après plus de trente distillations, les fractions suivantes :

80° — 112°.....	24 gr.
112° — 116°.....	26 —
116° — 119°.....	27 —
119° — 121°.....	20 —
121° — 123°.....	73 —
123° — 125°.....	35 —
125° — 128°.....	32 —
128° — 131°.....	13 —
131° — 134°.....	30 —
134° — 137°.....	35 —
137° — 140°.....	31 —
140° — 145°.....	18 —
145° — 160°.....	21 —
160° — 180°.....	10 —
Résidu à 180°.....	26 —
TOTAL	421 gr.

Les produits prévus sont la bromoéthylène, $\text{Br}(\text{CH}^2)^6\text{OC}^2\text{H}^5$, la diéthylène non attaquée, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{OC}^2\text{H}^5$, et le bibromure $\text{Br}(\text{CH}^2)^6\text{Br}$, résultant de la réaction complète. Il est clair, en effet, que l'action ne peut être si bien réglée que tout le produit subisse la transformation unilatérale exprimée par l'équation donnée plus haut. Une partie de l'éthylène, par transforma-

tion bilatérale, se changera en bibromure et une autre partie restera intacte.

Or, sous 35^{mm}, la diéthylène bout à 112°, le bibromure à 140°; d'où l'on déduit que la bromométhylène passera vers 126°, moyenne arithmétique entre 112° et 140°. La fraction la plus importante, 121°-123°, contient donc vraisemblablement la bromométhylène.

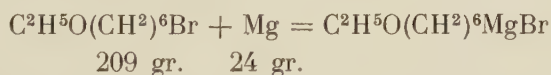
Fraction 123°; Bromoéthoxyhexane-1.6. — On la soumet à l'analyse :

1 ^{re} analyse : Poids de matière	0,1830	
Bromure d'argent.....	0,1359	Br % 31,45.
2 ^e analyse : Matière.....	0,2105	
Bromure	0,1539	Br % 31,11.
Calculé pour Br (CH ²) ⁶ OC ² H ⁵		Br % 38,27.

Le produit est donc fort impur. Si l'on suppose que les matières étrangères ne contiennent pas de brome, ce qui est le cas de la diéthylène, et qu'on adopte la plus favorable des deux analyses,

le degré de pureté sera exprimé par la fraction $\frac{31,45}{38,27}$, c'est-à-dire 0,8218. Il y aurait 82 % de bromoéther réel.

Ce produit dissout le magnésium dans la proportion exigée par la réaction de Grignard



J'ai fait l'essai sur 1/100 de molécule : un peu moins de 0 gr. 2 du métal se sont dissous, au lieu de 0 gr. 24. On ne pouvait espérer davantage d'un produit qui titre seulement 82 %.

Par conséquent le dérivé magnésien se forme et j'aurais pu m'en servir pour la synthèse de l'heptanediol. Mais j'ai cru que dans un travail aussi délicat il fallait employer des matériaux irréprochables et j'ai transformé le bromométhoxyhexane en iodométhoxyhexane, afin de le séparer des produits qui y sont mélangés.

Ethoxyiodohexane-1.6 : $\text{I}(\text{CH}_2)^6\text{OC}^2\text{H}^5$. — Si l'on fait digérer l'éthoxybromohexane avec de l'iodure de sodium, l'iode se substituera au brome :



Le point d'ébullition du dérivé halogéné s'élèvera et les matières étrangères pourront être séparées par distillation.

Ce traitement a été appliqué aux fractions 119°-123° et, en distillant ensuite, on n'a eu aucune peine à isoler un produit bouillant à 139° sous 35^{mm} ; c'est l'éthoxyiodohexane-1.6. En effet 139° est peu inférieur à la moyenne entre 112°, point d'ébullition de la diéthylène, et 175°, point d'ébullition du diiodure, sous la même pression. Cette conclusion est confirmée par l'analyse :

1 ^{re} analyse :	Poids de matière.....	0,230	
	Iodure d'argent.....	0,211	I % 49,5.
2 ^e analyse :	Matière	0,294	
	Iodure d'argent	0,270	I % 49,6.
3 ^e analyse :	Matière	0,296	
	Iodure d'argent	0,271	I % 49,5.
	Calculé pour $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}(\text{CH}_2)^6\text{I}$		I % 49,61.

L'éthoxyiodohexane-1.6 est un liquide brun ayant pour densité à 0° : 1,3852.

Examen des autres fractions. — La fraction 80°-112°, légèrement colorée en brun, contient évidemment de l'iodométhylène triméthylénique, qui souillait le diéthoxyhexane employé.

Le diéthoxyhexane lui-même est à peine indiqué par le poids un peu plus fort des parties 112°-116° et 116°-119° ; son point d'ébullition, 112°, est relevé par la présence du bromoéthoxyhexane.

De même, le point fixe du bibromure, 140°, semble reporté 5° ou 6° plus bas, vers 135°.

Mais il y a autre chose que le diéthoxyhexane, l'éthoxybromohexane et le bibromure. Que sont en particulier ces produits qui passent au delà du point d'ébullition du bibromure, de

140° à 180°? Les faits exposés au paragraphe suivant éclairciront cette question.

§ 2. — *Action de l'acide bromhydrique
sur le diméthoxyhexane-1.6.*

J'attribuais les difficultés de la préparation précédente à ce qu'il y a trop peu de différence entre le point d'ébullition du dibromohexane, 140°, celui de l'éthoxybromohexane, 123°, et celui du diéthoxyhexane, 112°; je pensai donc que, si je remplaçais le radical *éthyle* par le *méthyle*, les différences étant plus grandes, les séparations seraient plus faciles. En effet, le diméthoxyhexane, sous 35^{mm}, bout à 90°; la moyenne entre 90° et 140°, point d'ébullition du bibromure, est 115°: le méthoxybromohexane doit distiller vers 115°. Les différences sont de 25°, tandis que dans le cas des dérivés oxyéthylés elles n'étaient que de 15°.

Me proposant donc de réaliser la réaction



je fais dissoudre lentement 2 mol. de gaz bromhydrique dans une molécule de diméthoxyhexane bien refroidi; je laisse reposer quelque temps, puis je chauffe doucement. Un gaz abondant se dégage, qui fait mousser la masse et l'entraînerait hors du ballon si l'on n'y prenait garde. Ce gaz, qui ne fume pas à l'air et n'a pas l'odeur irritante des hydracides, mais plutôt celle du chloroforme, est le bromure de méthyle (Eb. 4°5).

Après le départ du bromure de méthyle, sans laver le résidu, je continue la distillation en faisant le vide (35^{mm}). Il passe des produits depuis 100° jusqu'à 180° et au delà. En les soumettant à une rectification très longue et très soignée j'ai pu séparer :

1° Un liquide plus léger que l'eau, bouillant de 90° à 95° : c'est la diméthylène non attaquée (Eb. 90°);

2° Un liquide bouillant à 128°;

3° Un corps cristalisable passant de 160° à 170°.

Dans les intervalles de ces températures le thermomètre monte lentement, sans arrêt ; des quantités égales de liquide correspondent à un même nombre de degrés. Aux environs de 140° rien n'indique la présence du bibromure et c'est à peine si la fraction 110°-115°, qui devrait contenir la bromométhylène, est un peu plus forte que les autres. En somme, rien ne s'est produit de ce qu'on prévoyait.

ÉTUDE DES CRISTAUX

Le corps cristallisable qui distille de 160° à 170° n'est autre que le glycol hexaméthylénique, l'*hexanediol*-1.6 de M. Hamonet.

Les cristaux, bien égouttés, ont été traités par l'eau : ils s'y dissolvent très bien. La dissolution aqueuse a été lavée à l'éther pour enlever quelque peu de produits huileux qui donnaient un trouble laiteux. J'ai ensuite évaporé au bain-marie et il est resté dans la capsule un liquide parfaitement limpide, qui s'est pris par refroidissement en un gâteau blanc à structure cristalline lamellaire, en tout semblable aux échantillons préparés par M. Hamonet. L'identité a été confirmée en prenant le point de fusion ; j'ai trouvé exactement 42°.

L'hexaméthylèneglycol se présente sous deux formes cristallines d'aspect tout différent, suivant qu'il a cristallisé dans l'eau ou dans les produits de la bromuration de sa diméthylène. Dans ce dernier cas, il forme des aiguilles à pointe obtuse, à surfaces mal déterminées, associées en amas verruqueux. Les cristaux obtenus dans l'eau ont l'aspect de losanges presque carrés, très minces. Les deux sortes de cristaux présentent le phénomène de la double réfraction.

LA FRACTION 128°

La formation de l'hexanediol est décisive pour l'interprétation de la réaction que nous étudions. Elle ne peut s'exprimer que par l'équation :



L'acide bromhydrique, agissant sur le groupe OCH^3 , peut donc le remplacer par l'oxhydride alcoolique et il ne produit pas exclusivement la fonction *bromure*, comme nous l'avons admis jusqu'ici. Et, si nous avons constaté la formation du glycol par réaction bilatérale, nous ne serons pas étonnés de trouver la méthylène-alcool, produit de la réaction unilatérale



Le point d'ébullition de la méthylène-alcool, calculé par interpolation, est justement 128° , température à laquelle correspond notre principale fraction.

Pour reconnaître la nature de cette fraction j'y ai dosé le brome.

Deux analyses ont donné : la première 16,53, % et la seconde 16,44. Or, le dibromure $\text{Br}(\text{CH}^2)^6\text{Br}$ exige 65,57 % et le bromométhylène $\text{Br}(\text{CH}^2)^6\text{OCH}^3$ 41,03.

Le brome ne peut être qu'à l'état d'impureté dans l'échantillon considéré. D'ailleurs, au cours de l'analyse, faite par le procédé de Carius, on constate que le produit est violemment attaqué dès le contact avec l'acide azotique fumant, ainsi qu'il arrive pour les alcools, tandis que les corps bromés sont oxydés très lentement à froid.

Méthoxyhexanol-1.6 : $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{OH}$. — La monométhylène de l'hexanediol, *méthoxyhexanol-1.6*, s'obtient en épuisant par l'eau les fractions 125° - 128° du mélange ci-dessus. L'alcool-éther se dissout; les produits halogénés tombent au fond. On décante. La solution aqueuse est additionnée d'oxyde d'argent fraîchement précipité et chauffée quelques heures au bain-marie, pour enlever les dernières traces de brome. On filtre ensuite, on précipite par l'hydrogène sulfuré la petite quantité d'argent contenue dans la dissolution, on sépare le sulfure d'argent, on chauffe au bain-marie pour chasser l'eau et enfin on distille le résidu.

Le méthoxyhexanol-1.6 bout à 123° sous 31^{mm} . C'est un liquide incolore, d'une odeur très agréable de fruits. $D_0 = 0,9263$.

<i>Analyse</i> :	Poids de matière	0,2143	
	Eau	0,2304	H % 11,94
	Acide carbonique	0,5002	C % 63,65.
Calculé pour	$\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{OH}$	: H % 12,12; C % 63,65.	

Le méthoxyhexanol ne donnant pas de carbanilate cristallisable, j'ai caractérisé la fonction alcoolique par la formation de l'éther chlorhydrique.

Méthoxychlorohexane-1.6 : $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{Cl}$. — Les chlorures de phosphore transforment à froid les alcools en chlorures et n'agissent sur les éthers-oxydes qu'à une température plus élevée. J'ai utilisé cette propriété pour transformer le méthoxyhexanol-1.6 en méthoxychlorohexane



Le trichlorure de phosphore versé sur le méthoxyhexanol produit un échauffement considérable ; je modère la réaction en diluant avec de l'éther et en refroidissant. J'emploie une quantité de trichlorure un peu supérieure à la théorie. — Le mélange, abandonné quelque temps à la température ordinaire, est ensuite chauffé doucement pour chasser l'éther et l'excès de trichlorure. Je lave, je sèche et je rectifie. En deux distillations j'isole un produit bouillant à 99°-100° sous 35^{mm}.

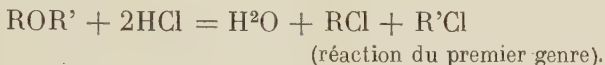
L'analyse a donné :

1 ^{re} analyse :	Poids de matière	0,1877	
	Chlorure d'argent	0,1804	Cl % 23,49.
2 ^e analyse :	Matière	0,2019	
	Chlorure d'argent	0,1895	Cl % 22,88.
Calculé pour	$\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{Cl}$		Cl % 23,59.

Le méthoxychlorohexane est un liquide parfaitement incolore, bien mobile, insoluble dans l'eau, d'une densité un peu inférieure à celle de l'eau : $D_0 = 0,9765$.

§ 3. — *Conclusions, Applications.*

On sait que les hydracides, réagissant à chaud sur les éthers-oxydes, forment les chlorures, bromures, iodures des deux radicaux alcooliques :



Silva a montré que l'acide iodhydrique agit même à froid et qu'alors il dédouble l'éther en iodure et alcool (*Ann. de Ph. et de Ch.*, 5^e série, VII, 425) :



L'iode se fixe sur le radical le moins lourd, de sorte que, si l'on décompose, par exemple, l'éther éthylamylique, on obtiendra l'iodure d'éthyle et l'alcool amylique. La réaction est particulièrement nette dans le cas des éthers où le méthyle est associé à un autre radical.

Les expériences précédentes montrent que l'acide bromhydrique décompose à froid les éthers-oxydes de l'hexanediol, comme l'acide iodhydrique, et que le sens de la réaction dépend du poids des radicaux.

Dans le cas de diméthylène, c'est la réaction du second genre qui domine. L'halogène se fixe sur le méthyle, la fonction alcool sur le radical hexaméthylénique. On obtient, avec le bromure de méthyle, le méthoxyhexanol, produit de la réaction unilatérale, et l'hexanediol, produit de la réaction bilatérale.

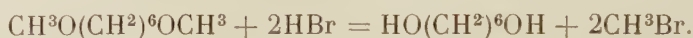
La réaction du premier genre s'est aussi produite mais dans une proportion trop faible pour qu'on puisse isoler le méthoxy-bromohexane ou le bibromure.

Dans le cas de la diéthylène, la réaction du premier genre domine et on peut isoler l'éther halogéné, $\text{C}^2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)^6\text{Br}$. — La réaction du second genre est aussi intervenue et c'est à elle que sont dus les produits qui passent au delà de 140° et qui ne peuvent

être que le glycol (Eb. 165°) et le bromoalcool (Eb. 152° environ). Ces queues de distillation, traitées par l'acide bromhydrique à chaud et jusqu'à refus, se transforment, en effet, presque intégralement en bibromohexane, qui passe à 140°. Une partie des produits à fonction alcool a dû rester dans les eaux de lavage.

La réaction des hydracides sur les éthers méthyliques peut être appliquée à la préparation des glycols ou des méthoxyalcools.

Pour avoir le glycol on fera agir deux molécules d'hydracide sur une molécule de diméthylène :



Pour avoir le méthoxyalcool on n'emploiera qu'une molécule d'hydracide :



On chauffe ensuite doucement pour chasser le bromure de méthyle. On sépare les divers produits en utilisant l'action dissolvante de l'eau et la distillation.

L'acide iodhydrique agit comme l'acide bromhydrique et Silva (*loc. cit.*) a remarqué le parti qu'on pouvait en tirer pour simplifier la préparation des alcools à partir des carbures chlorés et éviter l'intermédiaire des acétines, par lesquelles on doit passer dans la méthode classique de Wurtz.

Préparation du bromohexanol-1.6 : $\text{Br}(\text{CH}^2)^6\text{OH}$. — Le *bromohexanol-1.6* doit se trouver parmi les produits de la réaction de l'acide bromhydrique sur le diméthoxyhexane-1.6. Il suffit que l'acide donne la fonction bromure à une extrémité de la molécule et la fonction alcool à l'autre. Mais son point d'ébullition est trop voisin de celui du glycol et de celui du bibromure pour qu'il y ait espoir de le séparer. La question se présente plus simplement si, au lieu de partir de la diméthylène, on se sert du méthoxybromohexane.

Le méthoxyhexane ne peut, en effet, donner que le dibromure, si la fonction méthoxylée est transformée en bromure :



ou le bromoalcool, si la fonction méthoxylée est transformée en alcool :



La bromométhylène nécessaire à ces essais s'obtient par l'action du méthylate de sodium sur le bibromohexane, ainsi qu'il sera dit au chapitre suivant.

Dans une molécule de bromométhylène, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)^6\text{Br}$, bien refroidie, je dissous une molécule de gaz bromhydrique. Je laisse reposer trois ou quatre jours ; je lave pour séparer l'acide bromhydrique qui n'a pas réagi, je sèche et je distille sous 35^{mm}. Le liquide passe de 115° à 155°, la majeure partie à 140°. Si l'on reprend la distillation il se dessine deux fractions ; l'une, de 115° à 120°, est la bromométhylène non attaquée ; l'autre passe de 140° à 150°. On continue tant que la fraction supérieure abandonne quelque chose à l'inférieure. Le centre de la fraction supérieure distille vers 143°.

Le point d'ébullition prévu pour le bromohexanol par le calcul d'interpolation étant 152°, on peut se demander si l'on n'est pas tout simplement en présence du bibromure (Eb. 140°). Pour répondre à cette difficulté j'ai comparé les propriétés du bibromure avec celles du produit en question que j'appellerai provisoirement *bromoalcool* :

Densité à 9° : Bibromure 1,613 ; Bromoalcool 1,373.

Action de l'eau : les deux sont insolubles.

Action de la benzine : les deux sont très solubles.

Action de l'alcool : le bibromure est très peu soluble, le bromoalcool très soluble.

Action du chloroforme : les deux sont solubles.

Action de la ligroïne : le bibromure est très soluble, le bromoalcool insoluble ou peu soluble.

Deux dissolvants, l'alcool et la ligroïne, paraissent donc aptes à séparer le bibromure et le bromoalcool qui doivent composer le mélange dont nous nous occupons. La fraction 140°-150° est agitée avec 3 ou 4 vol. d'essence de pétrole et on recommence

tant que le mélange cède quelque chose au dissolvant. Le résidu est redistillé.

Le point d'ébullition du bromoalcool n'a pas été modifié par ce traitement, et il manque encore de netteté. On dose le brome :

1 ^{re} analyse :	Poids de matière.....	0,2012	
	Bromure d'argent.....	0,2292	Br % 48,46.
2 ^e analyse :	Poids de matière.....	0,1904	
	Bromure d'argent.....	0,2212	Br % 48,73.
Calculé pour	Br(CH ²) ⁶ OH.....		Br % 44,19
	Br(CH ²) ⁶ Br.....		Br % 65,67.

Le produit, nettement différent du bibromure, en contient encore une forte proportion : le moyen de purification est insuffisant.

Le bromoalcool peut être caractérisé dans ce mélange par sa phényluréthane.

Phényluréthane du bromohexanol-1.6 : C⁶H⁵NH—CO²(CH²)⁶Br.

— Je dissous dans un peu d'éther absolu 4 grammes du produit purifié par la ligroïne et j'ajoute un excès d'isocyanate de phényle (4 grammes) : le tout est mis en tube scellé. Si la quantité d'éther n'est pas trop grande, la réaction se déclare spontanément et se manifeste par l'échauffement et la solidification de la masse. On l'achève en chauffant quelque temps au bain-marie.

Le tube ouvert, on lave le contenu avec de la ligroïne froide; puis on ajoute du chloroforme. Une partie du solide se dissout, l'autre est insoluble.

Cette dernière partie, très soluble dans l'alcool et fusible à 205°, est caractérisée comme diphénylurée.

La solution chloroformique est évaporée : le résidu, dissous dans la ligroïne à chaud, cristallise par refroidissement ; c'est la diphényluréthane cherchée. Elle fond à 72°, est presque insoluble dans l'eau, très soluble dans la benzine, dans le chloroforme et dans l'alcool chaud. On peut la faire cristalliser dans l'alcool et surtout dans l'essence de pétrole, qui la dissout très peu à froid et assez bien à chaud. Le dosage de l'azote a donné les résultats suivants :

Poids de matière : 0,1372.

Volume d'azote 6^{cc}; température 20°; pression 762,6;

$f = 17,4$; $H-f = 745,2$.

Azote % 4,9.

Calculé pour $C^6H^5NHCO^2(CH^2)^6Br$: N% 4,7.

En dosant le brome, on obtient :

Poids de matière..... 0,1117.

Bromure d'argent..... 0,0703; Br % 26,78.

Calculé pour $C^6H^5NHCO^2(CH^2)^6Br$ Br % 26,67.

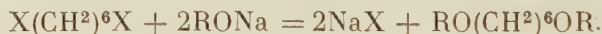
CHAPITRE IV

**Action limitée des alcoolates alcalins
sur les dérivés dihalogénés-1.6 de l'hexane.**

Les éthers halogénés dont j'avais besoin sont les moyens termes entre les diéthers, $\text{RO}(\text{CH}_2)^6\text{OR}$, et les dérivés dihalogénés, $\text{X}(\text{CH}_2)^6\text{X}$. On passe des diéthers aux dérivés dihalogénés par l'action des hydracides :



On passe des dérivés dihalogénés aux diéthers par l'action des alcoolates alcalins :



L'une ou l'autre de ces deux réactions peut conduire à l'éther halogéné : il suffit d'employer une quantité de réactif trop faible pour la transformation totale, de manière à n'atteindre que l'une des fonctions. Le premier moyen a été tenté dans les essais rapportés au chapitre précédent : action limitée des hydracides sur les diéthers. Il reste à voir si l'on obtiendra des résultats meilleurs en soumettant les dérivés dihalogénés à l'action limitée des alcoolates :



Si l'on employait le phénate de sodium il n'y aurait aucune difficulté. On prépare ainsi le phénoxybromoéthane-1.2 (Weddige, *Journ. für praktische Chemie*, 2^e série, **24**, p. 242), par l'action du

phénate de sodium sur le bromure d'éthylène. Le chlorophénoxypropane-1.3 s'obtient de la même manière avec le chlorobromure de triméthylène, comme nous l'avons vu, avec un rendement de 72 %, et v. Braun (*Berichte*, XXXVIII, 958) n'a pas eu plus de peine à transformer le dichloropentane-1.5 en chlorophénoxy-pentane-1.5, le dibromopentane en bromophénoxy-pentane-1.5.

Comme je voulais éviter les composés phényliques, dont le point d'ébullition est trop élevé, je devais remplacer les phénates par les alcoolates, dont la réaction est beaucoup plus délicate. Nous avons vu combien les rendements sont mauvais dans la préparation de la chlorométhylène et de la chloroéthylène triméthylénique : les alcoolates, agissant à la manière des alcalis, forment surtout des composés éthyléniques. Je pouvais penser toutefois que ces inconvénients étaient dus à la position particulière des halogènes dans le chlorobromure de triméthylène et qu'ils disparaîtraient ou s'atténueraient dans la série hexaméthylénique. L'expérience a vérifié cette prévision.

J'ai préparé le méthoxybromohexane-1.6 et le méthoxyiodohexane-1.6 par l'action du méthylate de sodium sur le bromure et sur l'iodure d'hexaméthylène.

Préparation du méthoxybromohexane-1.6.

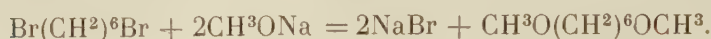
Pour avoir la réaction unilatérale



il faut employer une molécule de méthylate de sodium pour 1 molécule de bibromohexane.

Je fais dissoudre un atome de sodium dans un excès d'alcool méthylique absolu. J'y ajoute un peu plus d'une molécule de bibromure. On remarque que le bibromure ne se dissout qu'incomplètement ; je mets de l'éther absolu, en quantité suffisante pour que la dissolution soit complète. Sans cette précaution, comme la réaction n'a lieu qu'entre les corps dissous, le composé

halogéné se trouverait, en réalité, en présence d'un excès de méthylate, ce qui conduirait à la diméthylène :



J'opère à froid, une température élevée paraissant favorable à la formation des composés éthyléniques, par arrachement de l'acide bromhydrique. A froid la réaction est lente et il n'y a aucun inconvénient à mettre immédiatement en contact la totalité des produits.

La préparation, contenue dans une fiole exactement bouchée, est abandonnée trois ou quatre jours à la température du laboratoire. Au bout d'un jour on voit apparaître les cristaux de bromure de sodium. La réaction est finie quand les cristaux n'augmentent plus, ou quand le tournesol n'accuse plus d'alcalinité. On peut d'ailleurs la suivre en faisant de temps en temps une prise d'essai et dosant l'alcali.

A la fin, le liquide est lavé à l'eau, séché et distillé. Je distille sous la pression atmosphérique tant qu'il passe de l'éther et de l'alcool méthylique ; puis j'abaisse la pression à 35^{mm}.

La rectification est laborieuse, car les corps qui constituent le mélange ont des points d'ébullition trop rapprochés. Comme il était prévu, on trouve :

1° Des produits éthyléniques passant au dessous de 75° dans le vide ;

2° De la diméthylène hexaméthylénique, bouillant à 90° : c'est le produit de la réaction bilatérale, qu'il n'est pas possible d'éviter entièrement ;

3° La bromométhylène, bouillant à 112°, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)^6\text{Br}$;

4° Le bibromure, bouillant à 140°, qui a échappé à la réaction.

Méthoxybromohexane-1.6 : $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)^6\text{Br}$. — La fraction 112° soumise à l'analyse a donné :

1 ^{re} analyse :	Poids de matière.....	0,1940	
	Bromure d'argent.....	0,1876	Br % 41,13.
2 ^e analyse :	Poids de matière.....	0,2079	
	Bromure d'argent.....	0,1996	Br % 40,84.
	Calculé pour $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)^6\text{Br}$:	Br %	41,02.

C'est donc la bromométhylène cherchée. C'est un liquide très mobile, d'une odeur de fruits, parfaitement incolore. Sa densité est à 0° 1,2114.

Il bout à 112° sous 35^{mm}; son point d'ébullition est un peu inférieur à la moyenne entre le point d'ébullition du dibromure et celui de la diméthylène.

Rendement de la préparation. — Une série de préparations portant sur 300 grammes de bibromure a donné :

Produits éthyléniques passant avant 75°, sous 35 ^{mm} ..	6 gr.
Diméthylène	35 gr.
Bromométhylène	96 gr.
Dibromure	96 gr.

Il faut remarquer que le bibromure sera remis en œuvre et que la diméthylène sera transformée en dibromure sans perte appréciable. Les 35 grammes de méthylène doivent donner 57 grammes de bibromure. On récupère donc en nature, ou sous forme de diméthylène, 152 grammes de bibromure, qui doivent être déduits des 300 grammes mis en œuvre. — En tenant compte de cette correction, on trouve pour valeur du rendement 81 %. — Si l'on ne tient pas compte de la diméthylène récupérée, le rendement est de 59 %.

L'élévation du rendement est d'ailleurs indiquée à priori par la faible quantité des produits éthyléniques.

Préparation du méthoxyiodohexane-1.6.

Le méthoxyiodohexane-1.6, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)^6\text{I}$, s'obtient en faisant réagir le méthylate de sodium sur l'iodure d'hexaméthylène :



Je dissous un atome de sodium dans un excès d'alcool méthylique absolu ; j'y ajoute une molécule d'iodure d'hexaméthylène, et de l'éther en quantité suffisante pour que le mélange forme un liquide bien homogène et limpide,

La préparation est abandonnée à la température ordinaire. Comme l'iodure de sodium qui se forme reste en dissolution, si l'on veut se rendre compte de la marche de l'opération, on doit recourir aux dosages alcalimétriques faits de temps en temps sur une prise d'essai. Lorsque la réaction est terminée on jette dans l'eau, on décante la partie insoluble, on la lave, on la sèche et, après avoir chassé l'éther et l'alcool, on rectifie sous 35^{mm}.

Dès la quatrième distillation les points d'arrêt sont nettement marqués ; ils correspondent aux produits prévus : à 90°, la diméthylène, résultant de la réaction complète du méthylate sur le diiodure ; à 175°, le diiodure non attaqué ; à 128°, l'iodométhylène. Je n'ai pas recueilli de produits éthyléniques.

Méthoxyiodohexane-1.6 : $\text{I}(\text{CH}_2)_6\text{OCH}_3$. — Le méthoxyiodohexane-1.6 forme la fraction 128°. — En effet, le dosage de l'iode a donné :

1 ^{re} analyse : Poids d'argent	0,2963	
Iodure d'argent	0,2876	I % 52,44.
2 ^e analyse : Poids de matière.....	0,2751	
Iodure d'argent	0,2689	I % 52,81.
Calculé pour $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{I}$: I % =	52,48.	

L'iodométhoxyhexane est un liquide d'un brun très clair, bien mobile, d'une faible odeur aromatique. En plongeant complètement le thermomètre dans la vapeur on relève comme point d'ébullition 130°, nombre un peu inférieur à la moyenne entre le point d'ébullition de la diméthylène, 90°, et celui du diiodure, 150°. La densité à 0° est 1,4563.

Rendement de la préparation. — J'ai employé 181 grammes de diiodohexane.

J'ai obtenu :

Iodométhylène.....	51 gr.
Diméthylène	20 gr.
Diiodure récupéré.....	53 gr.

Les 20 grammes de diméthylène équivalent à 46 grammes de diiodure. La quantité d'iodure récupérée, soit en nature, soit en diméthylène, est donc de 99 grammes. — En introduisant ces

corrections dans le calcul du rendement, on trouve 86,9 % de la théorie.

Si l'on ne tient pas compte de la diméthylène, le rendement est de 55,6 %.

Les rendements de l'iodométhylène hexaméthylénique sont donc au moins égaux à ceux de la bromométhylène. D'ailleurs la distillation en est beaucoup moins laborieuse, à cause de la grande différence qu'il y a entre son point d'ébullition, celui du diiodure et celui de la diméthylène. En outre, le diiodure qui sert à la préparer s'obtient beaucoup plus aisément que le dibromure. En effet, dans les deux cas, on partira du diphénoxyhexane, celui des éthers de l'hexanediol dont la préparation est la plus avantageuse. Pour faire l'iodure il suffit de chauffer la diphénylène à 100°, avec de l'acide iodhydrique fumant. Pour avoir le bibromure, il faut porter la température à 150° et les tubes éclatent souvent, d'où une diminution sensible du rendement.

En définitive, s'il s'agit simplement d'avoir un éther halogéné et que l'espèce de l'halogène soit indifférente, il vaut beaucoup mieux préparer le méthoxyiodohexane que le méthoxybromohexane.

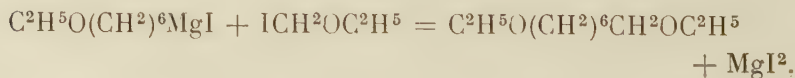
CHAPITRE V

Synthèse des éthers-oxydes de l'heptanediol-1.7 par les éthers halogénés $X(CH^2)^6OR$.

Les éthers halogénés, $X(CH^2)^nOR$, forment avec le magnésium des composés organo-métalliques d'allure normale, aptes aux synthèses, quand la chaîne polyméthylénique possède au moins 3 carbones (Hamonet, *Comptes Rendus*, CXXXVIII, p. 975 et 1690); à plus forte raison, si les deux fonctions sont plus éloignées l'une de l'autre. Les éthers halogénés-1.6 dérivés de l'hexane, $X(CH^2)^6OR$, doivent donc donner de vrais composés magnésiens, et ceux-ci, traités par les éthers méthyliques halogénés, XCH^2OR , selon la méthode de M. Hamonet (*Ibid.* p. 813), produiront les éthers-oxydes de l'heptanediol $RO(CH^2)^7OR$. J'ai préparé ainsi le diéthoxyheptane et le diméthoxyheptane.

Synthèse du diéthoxyheptane-1.7.

Un mélange d'éthoxyiodohexane-1.6 et d'éther absolu dissout le magnésium dans la proportion de 1 atome du métal pour une molécule du composé iodé. Si ensuite on ajoute une molécule d'éthoxyiodométhane, $C^2H^5OCH^2I$, on forme la diéthyline de l'heptanediol :



Cette préparation est conduite comme toutes les synthèses de Grignard. Pour amorcer l'action du magnésium, il faut mettre un peu d'iode. La dissolution magnésienne est homogène et non divisée en deux couches. On ne parvient que difficilement à dissoudre tout le métal et, corrélativement, il reste dans le liquide une petite quantité d'iodoéthylène, qui souillera le diiodoheptane.

Quand le magnésium est à peu près dissous, on ajoute l'éthoxyiodométhane préalablement dilué dans l'éther absolu. La réaction est très violente; elle détermine la formation de deux couches, dont l'inférieure cristallise par refroidissement.

Le contenu du ballon est enfin versé dans de l'eau glacée; la couche huileuse qui se sépare est décantée, lavée, séchée et distillée.

Après le départ de l'éther, j'abaisse la pression à 35^{mm}. La majeure partie du produit passe de 125° à 130°; c'est la diéthylène cherchée. Elle est souillée d'iodoéthoxyhexane, qui la colore en brun; en dosant l'iode, on trouve 3 %. On la purifie en la faisant digérer quelques heures sur du sodium, à la température du bain-marie. On continue ensuite la rectification: le point d'ébullition se fixe à 129°-130°.

L'analyse élémentaire a donné :

1 ^{re} analyse :	Poids de matière.....	0,2220	
	Eau.....	0,2560	H % 12,81
	Acide carbonique.....	0,5694	C % 69,95.
2 ^e analyse :	Poids de matière.....	0,3730	
	Eau	0,4070	H % 12,21
	Acide carbonique.....	0,9532	C % 69,69.
Calculé pour	$C^2H^5O(CH^2)^7OC^2H^5$		H % 12,76; C % 70,21.

Le *diéthoxyheptane-1,7* est un liquide bien mobile, d'une faible odeur de fruits, bouillant à 226° sous la pression atmosphérique. Sa densité à 0° est 0,8786.

Rendement. — Une préparation faite avec 64 grammes d'éthoxyiodohexane a donné 26 grammes de diéthoxyheptane, c'est-à-dire 55 % du rendement théorique.

Synthèse du diméthoxyheptane-1.6.

La synthèse de la diméthylène de l'heptanediol a été faite avec le méthoxybromohexane : on forme la combinaison magnésienne $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{MgBr}$; puis on fait agir l'éther méthylique bromé $\text{BrCH}^2\text{OCH}^3$:



La réaction du magnésium sur la bromométhylène se fait un peu moins bien que sur l'iodoéthylène ; il reste toujours un peu de magnésium. Il faut ajouter un cristal d'iode pour amorcer. La réaction s'annonce par un trouble blanc, qui se dissout ensuite en une liqueur parfaitement limpide ; la masse s'échauffe et l'éther entre en ébullition. On règle l'addition de la bromométhylène de manière à maintenir l'ébullition. Vers le milieu de l'opération le liquide se trouble et il se forme deux couches : une plus claire formée surtout d'éther ; l'autre, la plus lourde, plus grise, doit contenir surtout le composé magnésien. A partir de ce moment il convient d'agiter fréquemment, sans quoi le métal, enrobé dans la couche inférieure moins riche en bromométhylène, agit moins bien, la température s'abaisse et la réaction s'arrête ou, du moins, devient excessivement lente.

L'éther méthylique bromé, $\text{CH}^3\text{OCH}^2\text{Br}$, mélangé de 3 volumes d'éther absolu est ajouté goutte à goutte à la solution, de manière à éviter un trop grand échauffement et une ébullition trop vive. Lorsque tout le bromoéther a été versé, on chauffe quelque temps au bain-marie, en chassant peu à peu la majeure partie de l'éther : la concentration et l'élévation de la température ont pour effet de rendre la réaction plus complète. Le résidu est enfin décomposé par l'eau glacée et la couche huileuse qui surnage est distillée.

Après avoir chassé l'éther, on achève la distillation sous pression réduite. Le diméthoxyheptane passe à 108° sous 38^{mm} .

La diméthylène ainsi obtenue est souillée de produits bromés

qui lui communiquent une teinte légèrement jaune. On la purifie en la faisant digérer sur du sodium, décantant et distillant.

Le *diméthoxyheptane-1.7*, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)^7\text{OCH}_3$, est un liquide incolore d'une odeur agréable de fruits, bouillant à 108° sous 38^{mm} et à 201° sous la pression atmosphérique, le thermomètre entièrement plongé dans la vapeur. Sa densité à 0° est 0,8705.

L'analyse a donné :

1 ^{re} analyse :	Poids de matière		0,1639		
	Eau.....		0,1906	H %	12,92
	Gaz carbonique.....		0,4037	C %	67,16.
2 ^e analyse :	Poids de matière.....		0,1730		
	Eau.....		0,2017	H %	12,95
	Acide carbonique.....		0,4289	C %	67,61.
Calculé pour $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)^7\text{OCH}_3$ H % 12,50 C % 67,50.					

Rendement. — 95 grammes de bromoéthylène ont donné 35 grammes de diméthoxyheptane, ce qui correspond à un rendement de 45 %.

CHAPITRE VI

Application des composés dihalogénés $X(CH^2)^nX$ à la synthèse des glycols normaux biprimaires.

Quand on possède un dérivé halogéné RX on peut obtenir facilement les éthers-oxydes de l'alcool supérieur RCH^2OH : il suffit de préparer le composé magnésien $RMgX$ et de le combiner avec les éthers méthyliques halogénés XCH^2OR' :



(Hamonet, *Comptes rendus*, CXXVIII, 813).

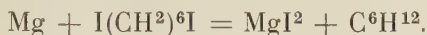
La même méthode appliquée aux composés dihalogénés doit conduire aux glycols. J'en ai fait d'abord l'essai sur le dibromure et sur le biiodure d'hexaméthylène, ce qui m'a donné les éthers-oxydes de l'octanediol; j'espérais pouvoir limiter la réaction à l'une des extrémités de la chaîne et obtenir l'heptanediol, ce qui a échoué.

J'ai ensuite employé le dibromopentane, lorsque v. Braun eut donné la méthode qui permet de préparer facilement ce composé.

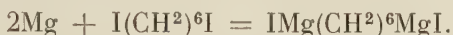
Composés organo-magnésiens de l'hexaméthylène : Synthèse de l'octanediol-1.8

J'ai d'abord fait agir le magnésium sur l'iodure d'hexaméthylène. On peut préjuger de la nature de la réaction par la quantité de métal qui se dissout. Si le magnésium enlève simple

ment l'iode, un atome de métal réagira sur une molécule de diiodohexane ; on aura :



Une molécule dissoudra deux atomes, s'il se forme un composé organométallique :



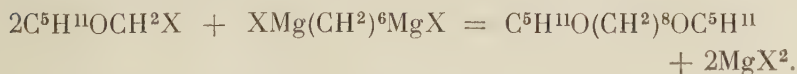
3 gr. 38 de diiodohexane (1 / 100 de molécule) ont été mis dans l'éther absolu ; j'ai ajouté graduellement le magnésium, en rubans : 38 centigr. se sont dissous sans difficulté, 40 cgr. ont laissé un léger résidu. La réaction de Grignard aurait exigé 48 cgr. ; la formation d'iodure de magnésium, 24 cgr. seulement.

Si l'on remplace l'iodure d'hexaméthylène par le bromure, la dissolution des deux atomes de magnésium est à peu près complète.

Si on ajoute à ces dissolutions un éther méthylique halogéné tel que l'amyloxyiodométhane, $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{OCH}^2\text{I}$, il y a une violente réaction manifestée par l'explosion que cause en tombant chaque goutte de réactif et par l'échauffement considérable de la masse.

L'essai paraissant concluant, j'ai repris l'expérience sur des quantités plus grandes et j'ai fait la synthèse du diamyloxyoctane et du diméthoxyoctane.

Diamyloxyoctane-1.8, $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}(\text{CH}^2)^8\text{OC}^5\text{H}^{11}$. — Le diamyloxyoctane a été préparé en faisant réagir un éther amyloxy-méthylique halogéné $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}(\text{CH}^2)\text{X}$ sur les composés magnésiens de l'hexaméthylène :



On opère de la manière ordinaire et les réactions ont la même allure que dans les synthèses décrites au chapitre précédent. Le dérivé magnésien se forme avec grand dégagement de chaleur et ébullition de l'éther ; il se dissout incomplètement et, sous l'éther limpide, ils'accumule en un liquide gris et visqueux. — L'éther

méthylque halogéné, qui agit d'abord très violemment, ne produit plus d'échauffement dès qu'on a versé la moitié de la quantité théorique, ce qui indique que le dérivé magnésien ne s'est guère formé que dans la proportion de 50 % de la théorie. Pour parfaire la réaction, on chauffe au bain-marie en agitant fréquemment et on fait distiller une partie de l'éther jusqu'à consistance pâteuse. Enfin on verse, par petites portions, le contenu du ballon dans l'eau glacée. La couche étherée qui surnage est lavée, séchée et distillée.

Le principal produit passe à 206°–208° sous 35^{mm}; c'est le *diamyloxyoctane-1.8*. Il est encore souillé de produits halogénés, dont on le débarrasse en le faisant digérer sur du sodium au bain-marie, décantant et redistillant. Il forme alors un liquide inodore, insoluble dans l'eau, bouillant à 212° sous 35^{mm}, le thermomètre entièrement plongé dans la vapeur. Sa densité à 0° est 0,8664.

Sa nature est démontrée par l'analyse et par la transformation en bibromooctane-1.8 et en diphénoxyoctane-1.8 :

1 ^{re} analyse : Poids de matière.....	0,1941		
Eau.....	0,2304	H %	13,19
Acide carbonique.....	0,5374	C %	75,51.
2 ^e analyse : Poids de matière.....	0,2336		
Eau.....	0,2704	H %	13,41
Acide carbonique.....	0,6205	C %	75,67.
Calculé pour C ⁸ H ¹⁸ O(CH ²) ⁸ OC ⁸ H ¹⁸ :	H % = 13,28 ; C % 75,52.		

Le diéther saturé, à froid, d'acide bromhydrique gazeux, chauffé ensuite à 100° en tube scellé et cela plusieurs fois, jusqu'à refus, s'est dédoublé en bromure d'amyle et en dibromooctane-1.8, bouillant à 173° sous 35^{mm}.

Le dosage du brome a donné pour ce dernier corps :

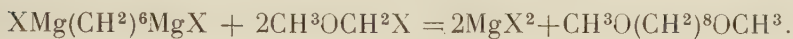
1 ^{re} analyse : Poids de matière.....	0,2850		
Bromure d'argent.....	0,3901	Br %	58,24.
2 ^e analyse : Poids de matière.....	0,2450		
Bromure d'argent.....	0,3347	Br %	58,32.
Calculé pour (CH ²) ⁸ Br ² :	Br % = 58,82.		

Le bibromooctane refroidi se prend en cristaux fusibles à 13° ;

il est par conséquent identique à celui qu'a décrit Solonina. — Traité par le phénate de sodium, il a donné le diphénoxyoctane, fusible à 83°, du même auteur (*Journ. Soc. Rus.*, **30** p. 602 et 606.)

RENDEMENT. — 165 grammes de bibromohexane ont donné 77 grammes de diamyloxyoctane, c'est-à-dire 40 % environ du rendement théorique.

Diméthoxyoctane-1,8 : $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^8\text{OCH}^3$. — Le diméthoxyoctane-1,8 s'obtient en faisant réagir les composés organomagnésiens hexaméthyléniques sur un éther méthoxyméthylrique halogéné :



On suit exactement la méthode des synthèses précédentes. Je ferai seulement une remarque sur le choix de l'éther méthylrique halogéné. J'ai employé ici l'éther méthylrique chloré $\text{CH}^3\text{OCH}^2\text{Cl}$, beaucoup plus facile à préparer que l'éther bromé ou l'éther iodé. En revanche il est d'un emploi moins commode. Son action sur la dissolution magnésienne est extrêmement vive ; en outre il donne des produits cristallins, qui encombrant le ballon et renferment des poches de liquide où le réactif ne peut plus pénétrer. Il faut agiter énergiquement et même brasser la masse avec un agitateur. A part ces inconvénients, la réaction se fait bien et le rendement n'est pas plus mauvais qu'avec l'éther méthylrique bromé ou avec l'éther méthylrique iodé : j'ai obtenu 42 %.

Le *diméthoxyoctane-1,8* est un liquide incolore, d'une agréable odeur de fruits, bouillant à 120° sous 35^{mm} et à 221° sous la pression atmosphérique, le thermomètre étant entièrement plongé dans la vapeur. La densité à 0° est 0,8708.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

1 ^{re} analyse	Poids de matière.....	0,2016	
	Eau.....	0,2273	H % 12,52
	Acide carbonique.....	0,5053	C % 68,86.
2 ^e analyse :	Poids de matière.....	0,1697	
	Eau.....	0,1931	H % 12,56
	Acide carbonique.....	0,4258	C % 68,43.
Calculé pour	$\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^8\text{OCH}^3$:	H % 12,69 ; C % 68,94.	

Essai de préparation d'un composé magnésien unilatéral

Le magnésium, employé en quantité suffisante, donne donc la réaction de Grignard sur les deux fonctions du diiodohexane ou du dibromohexane : on pouvait croire qu'en diminuant la quantité du métal on limiterait la réaction à l'une des fonctions.

Dans un ballon disposé de la manière ordinaire et entouré d'eau froide j'ai mis 1 atome de magnésium en rubans et une molécule de dibromohexane. Le magnésium s'est dissous lentement. J'ai ensuite ajouté une molécule d'amyloxybromo-méthane, $C^5H^{11}OCH^2Br$, qui devait produire la réaction :



Il va de soi qu'une partie du bibromure doit subir la transformation bilatérale et donner le diamyloxyoctane, qu'une autre partie restera inattaquée. Mais les trois produits prévus ont des points d'ébullition assez différents pour se séparer nettement à la distillation, car, sous 35^{mm}, le bibromohexane passe à 140°, le diamyloxyoctane à 212° et le point d'ébullition de l'amyloxybromoheptane doit être situé vers 175°.

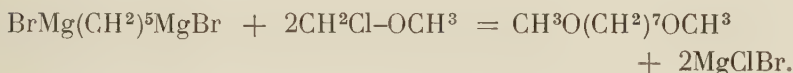
Après la réaction de l'éther méthylique halogéné, j'ai traité le contenu du ballon de la manière ordinaire et distillé. Je n'ai obtenu que deux fractions : l'une, vers 140°, comprenait la moitié du dibromure employé ; l'autre, vers 210°, était le diamyloxyoctane. Il ne s'est pas formé de bromoamyloxyheptane : d'où il résulterait que le magnésium n'attaque pas la molécule du bibromoheptane sans modifier à la fois les deux fonctions. Il n'y a qu'un moyen de limiter cette action : c'est de substituer à l'un des atomes de brome une fonction inerte, par exemple la fonction éther-oxyde, comme nous avons fait au chapitre précédent.

Synthèse de l'heptanediol-1.7 par le bibromopentane-1.5.

Le bibromopentane forme avec le magnésium un composé organo-métallique bilatéral : ce point a été vérifié par MM. Grignard et

Vignon (*Comptes rendus*, CXLIV, p. 1358). J'ai constaté qu'une molécule de bibromure dissout 38 grammes de magnésium. Or la formation du bromure de magnésium exige seulement 24 grammes, la formation exclusive du composé organo-métallique 48 grammes (2 atomes). En estimant la quantité du composé organométallique par la fraction du second atome qui s'est dissoute, on trouve qu'il s'est formé dans la proportion de 58 % de la théorie.

La solution magnésienne peut être employée à la synthèse des éthers-oxydes de l'heptane-diol : j'ai ainsi reproduit le diméthoxyheptane, précédemment préparé par le bromométhoxyhexane :



Cette préparation ne diffère en rien des synthèses exposées plus haut ; 138 grammes de bibromopentane ont donné 47 grammes de diméthoxyheptane, ce qui porte le rendement à 47 % de la théorie. L'identité de ce produit et de celui qui a été obtenu précédemment résulte de la concordance des points d'ébullition, des résultats de l'analyse et de l'identité des dérivés, en particulier du glycol, que l'on prépare avec l'un et avec l'autre :

<i>Analyse</i> :	Poids de matière.....	0,1715		
	Eau.....	0,1971	H %	12,76
	Acide carbonique.....	0,4255	C %	67,60.
	Calculé pour $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^7\text{OCH}^3$:		H %	12,50; C % 67,50.

CHAPITRE VII

L'Heptanediol-1.7.

Quand on a les éthers oxydes du glycol heptaméthylénique, il est facile de préparer le glycol lui-même. J'ai suivi deux méthodes. Dans la première, les éthers-oxydes sont transformés en éther iodhydrique ou en éther bromhydrique, ceux-ci en éther acétique et l'éther acétique est saponifié. Dans la seconde on passe directement de l'éther méthylrique au glycol, par l'action modérée des hydracides.

PREMIÈRE MÉTHODE

On prépare d'abord le diiodoheptane ou le dibromopentane.

Diiodoheptane-1.7: $\text{I}(\text{CH}_2)_7\text{I}$. — Le diéthoxyheptane-1.7 a été saturé à froid de gaz iodhydrique et chauffé à 100° en tube scellé :



Pour parfaire la réaction je sature une seconde fois le produit et je le chauffe; la transformation est alors complète, car, en ouvrant le tube refroidi, j'observe une légère pression d'acide iodhydrique.

Le liquide lavé, séché et distillé, se partage en deux fractions. La première, qui distille, sous la pression atmosphérique, de 70° à 80° , est l'iode d'éthyle. La seconde, sous la pression de 20mm , passe à 177° - 178° , sous 33mm à 188° 5 : c'est l'iodure d'heptamé-

thylène I(CH²)⁷I; en effet il a donné à l'analyse les résultats suivants :

1 ^{re} analyse : Poids de matière.....	0,3189	
Iodure d'argent	0,4207	I % 71,29.
2 ^e analyse : Poids de matière.....	0,2190	
Iodure d'argent.....	0,2899	I % 71,53.
Calculé pour (CH ²) ⁷ I ² : I %	72,16.	

Le *diiodoheptane-1,7* est un liquide brun clair, d'odeur faible et agréable, de densité très élevée : D₀ = 1,9587 ;

Soumis à la température du mélange de glace et de sel il se prend en cristaux très faiblement colorés en rose brun, qui fondent entre 0° et 1°.

Dibromoheptane-1.7 : Br(CH²)⁷Br. — Pour obtenir le bromure d'heptaméthylène, j'ai saturé la diméthylène avec du gaz bromhydrique et chauffé en tube scellé à 100°. — Il est plus prudent de ne chauffer en vase clos qu'après avoir chassé le bromure de méthyle, car la tension très élevée de ce produit augmente les chances de rupture. Je traite donc à froid la diméthylène par le gaz bromhydrique ; je chasse le bromure de méthyle en chauffant modérément en vase ouvert ; et le mélange de glycol, de diméthylène, de bromoalcool qui reste est de nouveau saturé et chauffé cette fois en tube scellé à 100°. On recommence la saturation jusqu'à refus.

Le produit est alors lavé, séché et distillé sous 33^{mm}. Il passe dès la première distillation entre 153° et 157° ; à la seconde, le point d'ébullition est fixé à 158°. L'analyse a donné :

Poids de matière	0,1742	
Bromure d'argent	0,2511	Br % 62,4.
Calculé pour (CH ²) ⁷ Br ² : Br %	62,02.	

Le *dibromoheptane-1.7* est un liquide bien mobile, parfaitement incolore, d'odeur agréable mais faible. Sa densité est à 0° : 1,5451. — Il ne cristallise pas dans le mélange de glace et de sel. Il bout à 158° sous 35^{mm}, à 142°-143° sous 21^{mm} et à 263° sous la pression atmosphérique, le thermomètre plongé en entier dans la vapeur.

Ce corps a été décrit par Solonina (*Journal Soc. Russe*, **30**, p. 619.) comme bouillant à 254°–256° sous la pression atmosphérique. Il est intéressant de constater l'identité de ces deux produits obtenus par des moyens absolument différents. Solonina fait agir le chlorure de nitrosyle sur la diamine $\text{NH}_2(\text{CH}_2)^7\text{NH}_2$, traite le produit par le phénate de sodium, obtient une diphényline fusible à 54°5–55° et décompose la diphényline par l'acide bromhydrique à 160°–170°. — J'ai remonté inversement du dibromure à la diphényline.

J'ai traité le dibromure par la quantité équivalente de phénate de sodium, en liqueur alcoolique :



Il se sépare des cristaux de bromure de sodium. Je chauffe pour achever la réaction, puis je jette la masse dans l'eau, je décante la couche huileuse qui surnage, je la lave et je la laisse reposer ; au bout de quelques jours, elle se prend en un feutrage de cristaux (1). Ces cristaux, essorés et recristallisés dans l'alcool, fondent à 54°, comme la diphényline de Solonina ; l'identité des deux dibromures est donc démontrée. La synthèse du nitrile et de l'acide azélaïque, exposée plus loin, nous fera remonter jusqu'au point de départ du chimiste russe, qui préparait sa diamine au moyen de l'amide azélaïque.

Le point d'ébullition qu'il a donné pour le bibromoheptane-1.7 est visiblement trop bas. Il a opéré sur trop peu de matière : on voit dans son mémoire qu'ayant perdu dans un accident la plus grande partie de la diamine dont il disposait, il a fait tout son travail avec 20 grammes de ce produit.

Diacétine de l'heptanediol-1.7 : $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)^7\text{OCOCH}_3$. — Le bibromoheptane a été transformé en éther acétique par l'action de l'acétate d'argent.

Le dibromure, étendu d'acide acétique, a été broyé avec un excès d'acétate d'argent et chauffé au bain-marie pendant

(1) Le dibromure employé dans cette préparation était le résidu de la distillation à 156° (35^{mm}). Il contenait donc des matières étrangères, auxquelles on peut attribuer la lenteur de la cristallisation.

quelques heures. La réaction est lente et ne se manifeste par aucun échauffement. On extrait ensuite l'acétine par l'éther ; mais elle contient encore une quantité notable de bromure ; il faut la remettre encore deux fois sur l'acétate d'argent et enlever enfin les dernières traces d'halogène en chauffant le produit pendant une journée à 200° avec de l'argent réduit.

L'acétine rectifiée passe à 167°–169° sous 35^{mm} :

1 ^{re} analyse :	Poids de matière.....	0,2124		
	Eau.....	0,1829	H %	9,56
	Acide carbonique.....	0,4773	C %	61,29.
2 ^e analyse :	Poids de matière.....	0,2753		
	Eau.....	0,2280	H %	9,18
	Acide carbonique.....	0,6145	C %	60,76.
Calculé pour	$\text{CH}^3\text{COO}(\text{CH})^7\text{OCOCH}^3$:	H %	9,26,	C % 61,11.

L'éther diacétique de l'hexanediol bout à 274° sous la pression atmosphérique. Il ne se congèle pas dans le mélange de glace et de sel. C'est un liquide à peu près inodore, d'une densité un peu supérieure à celle de l'eau : $D_4 = 1,0219$.

Saponification de la diacétine. — La diacétine de l'heptanediol a été très facilement transformée en glycol.

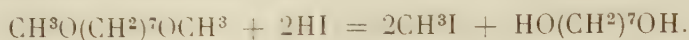
On la verse sur un excès de chaux sodée, dans un ballon à distiller. La masse s'échauffe peu à peu fortement. Quand la réaction est un peu calmée, on chauffe au bain de paraffine entre 100° et 150° pendant 2 heures. Ensuite on distille, sous la plus basse pression possible, tant qu'il passe quelque chose. Le distillat est un liquide jaune qui sent encore l'acétine : je le remets sur une petite quantité de chaux sodée et, quand il a bien digéré à chaud, je distille de nouveau.

Je rectifie sous 35^{mm}. Le produit passe presque tout à 272° : c'est le glycol heptaméthylénique.

DEUXIÈME MÉTHODE

Le glycol heptaméthylénique peut être obtenu sans passer par l'intermédiaire d'un éther-sel, en utilisant l'action modérée des hydracides sur l'éther diméthylque. J'ai employé l'acide iodhydrique,

Dans une molécule de diméthoxyhexane je fais arriver 2 molécules de gaz iodhydrique conformément à l'équation :



L'iodure de méthyle est séparé par une distillation à la température du bain-marie. Le résidu de cette distillation est épuisé par l'eau à plusieurs reprises : l'eau prend le glycol. La partie insoluble est plus lourde que l'eau, ce qui montre qu'elle contient des iodures et que la réaction n'est pas nette, pas plus ici que dans les cas analogues où j'employais l'acide bromhydrique. (V. ch. III.)

La solution aqueuse du glycol contient des produits halogénés. On l'en débarrasse par digestion avec de l'oxyde d'argent fraîchement précipité. On sépare ensuite l'oxyde d'argent et on précipite par l'hydrogène sulfuré une petite quantité de ce métal, qui reste en dissolution. On filtre, on évapore la liqueur claire au bain-marie pour chasser l'eau et on distille le résidu dans le vide sous 35^{mm}.

Les dernières traces d'eau partent d'abord. On les sépare, on essuie soigneusement le réfrigérant et le col du ballon et on continue la distillation. Il ne passe plus rien avant 160° : quelques gouttes seulement, de 160° à 170°. Le thermomètre se fixe à 172°, point d'ébullition du glycol.

L'absence de produits de tête montre que le méthoxyheptanol-1.7. $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^7\text{OH}$, ne se forme pas quand on opère dans les conditions décrites.

Propriétés de l'heptanediol - 1,7 : dérivés.

L'analyse de l'heptanediol a donné les nombres suivants :

Poids de matière	0,3007	
Eau	0,3524	H % 12,02
Acide carbonique	0,7035	C % 63,80.
Calculé pour $\text{HO}(\text{CH}^2)^7\text{OH}$:	H % 12,2 ;	C % 63,63.

Ce glycol, au moment où on le distille, est un liquide très visqueux, mais, abandonné quelque temps dans un vase bien fermé à la température du laboratoire, il se prend en cristaux.

Il bout à 262°, sous la pression atmosphérique (température corrigée).

Il est très hygroscopique ; les cristaux exposés à l'air se liquéfient très rapidement et ils ne se reforment plus qu'au-dessous de 0°. Cependant la quantité d'eau qu'ils ont absorbée est très faible, comme il résulte des observations suivantes. — Un petit tube à essais, contenant 0 gr. 2508 de glycol, a été laissé ouvert dans le laboratoire. Au bout de 6 mois le poids avait augmenté de 0 gr. 0130 seulement, c'est-à-dire de 1/20. Le glycol était liquide à la température de 11°, tandis que l'échantillon sur lequel on l'avait prélevé était complètement solide et les autres échantillons moins purs, en partie solides, en partie liquides ; cette prise d'essai ne s'est congelée qu'au dessous de 0°.

Le glycol cristallisé obtenu par la distillation fond aux environs de 20° ; il contient encore des traces d'eau : on peut le purifier par une liquation très lente et alors le point de fusion se relève. J'ai profité d'une période où la température du laboratoire oscillait entre 19° et 21° degrés. Un flacon bien bouché contenant un échantillon fusible à 20° a été retourné sur le col ; peu à peu une partie s'est séparée à l'état liquide et est descendue sur le bouchon ; je l'ai décantée. Il est resté dans les corps du ballon une masse encore solide à 22°3 : le peu de liquide qui repose sur le bouchon cristallise à 20°. — Le point de fusion de l'heptanediol-1.7 est donc supérieur à 22°3.

Phényluréthane de l'heptanediol-1,7. — On peut caractériser les fonctions alcooliques de l'heptanediol en formant sa phényluréthane. Le glycol est dissous dans une grande quantité d'éther, 1 gr. 3 dans 50^{cc} ; j'ajoute une quantité de carbanile un peu supérieure à la théorie et je chauffe à l'ébullition pendant une heure. Je chasse ensuite l'éther : il reste une croûte blanche qui a à peine l'odeur du carbanile. Je lave à l'eau, puis à la benzine froide et je reprends par le chloroforme. Ce dissolvant laisse un résidu peu important de diphenylurée ; le carbanilate se dissout. Je le concentre à chaud et je le laisse cristalliser par refroidissement. — Après plusieurs cristallisations, le produit fond à 134°.

Le dosage de l'azote donne les nombres suivants :

Poids de matière 0 gr. 1831.

Volume d'azote 15^{cc}8 ; $t = 12^{\circ}$; $H = 762$; $H-f = 751,5$

$N \% = 7,76$.

Calculé pour $C^6H^5NHCO_2(CH_2)^7OCONHC^6H^5$: $N \% = 7,57$.

Dinitrile de l'acide azélaïque. — La constitution linéaire et biprimaire de l'heptanediol et de ses dérivés est démontrée par leur transformation en acide azélaïque.

On prépare d'abord le nitrile. Le diiodoheptane est dissous dans de l'alcool à 90°; on ajoute un excès de cyanure de potassium bien pulvérisé, on chauffe à l'ébullition pendant 1 heure, on chasse l'alcool et on épuise par le chloroforme le contenu du ballon. La solution chloroformique est lavée, séchée et distillée sous 33^{mm} : le nitrile passe à 209°. C'est un liquide de densité 0,9405 à 0°, bien mobile.

Dosage de l'azote :

Poids de matière : 0,0753.

Volume d'azote : 11^{cc}9 ; $t = 12^{\circ}$; $H = 750$; $H-f = 739,6$; $N \% = 18,52$.

Calculé pour $CN(CH_2)^7CN$: $N \% 18,67$.

Acide azélaïque. — Le nitrile azélaïque a été chauffé à 100°, en tube scellé, pendant 1 heure, avec de l'acide chlorhydrique concentré. La masse de cristaux qui se forme est séparée du liquide et lavée à l'eau froide. Dissoute dans l'eau bouillante, elle cristallise par refroidissement. Les cristaux ont le point de fusion de l'acide azélaïque, 106°.

Solonina avait préparé le nitrile azélaïque par la déshydratation de l'amide. J. v. Braun l'a reproduit par l'action du cyanure de potassium sur le dichloroheptane-1.7 : il donne comme point d'ébullition 183° sous 11^{mm} et Solonina 195°-196° sous 20^{mm} (v. Braun : *Berichte* XLV, p. 1270 ; Solonina, *Journ. Soc. Russe*, 29, p. 410.)

Dérivés de l'heptanediol. — La plupart des dérivés de l'heptanediol s'obtiennent sans passer par l'intermédiaire du glycol, dans les opérations de synthèse. Tels sont les composés précédemment décrits : la diéthylène, la diméthylène, le dibromure, l'acétine.

Les synthèses faites avec le dibromopentane donnent des dérivés symétriques. Celles où l'on emploie les éthers-oxydes halogénés hexaméthyléniques se prêtent à la préparation des dérivés dissymétriques.

Pour donner un exemple de ces derniers j'ai fait réagir le cyanure de potassium sur le bromométhoxyhexane, $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{Br}$, afin d'avoir le *méthoxyheptanenitrile*-1.7.



Méthoxyheptanenitrile-1.7. — Le méthoxybromohexane réagit mal sur le cyanure de potassium. Si l'on tente la réaction en solution alcoolique, dans les conditions décrites pour la préparation du nitrile azélaïque, on retrouve la bromométhylène intacte. J'ai chauffé les matières réagissantes avec de l'alcool, en tube scellé, pendant 7 ou 8 heures, au commencement à 150° , à la fin à 170° . A l'ouverture du tube on sent une légère odeur ammoniacale ; mais un dosage alcalimétrique n'a donné que des nombres très faibles. — L'alcool est chassé et le résidu épuisé par le chloroforme.

La distillation de l'extrait chloroformique montre que la bromométhylène est entièrement transformée. Le méthoxynitrile distille à 134° sous 33^{mm} . C'est un liquide de densité 0,9112 à 0° .

Le dosage de l'azote a donné :

Poids de matière : 0,0712.

Volume d'azote 6° . ; $t = 12^\circ$; $H = 758$; $H-f = 747,5$;

poids d'azote 7,07.

$N \% = 9,93$.

Calculé pour $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{CN}$: $N \% 9,929$.

Acide chloroheptanoïque-1.7. — En saponifiant le méthoxyheptanenitrile, au moyen de l'acide chlorhydrique, on obtient le chloroacide $\text{Cl}(\text{CH}^2)^6\text{COOH}$:



Le nitrile est mis en tube scellé avec son poids d'acide chlorhydrique fumant ; les deux liquides forment un mélange homogène.

On chauffe plusieurs heures à 100°-130°; le liquide se partage en deux couches; en ouvrant le tube, on constate une forte pression et le dégagement d'un gaz d'une odeur étherée (chlorure de méthyle).

La couche huileuse est lavée, séchée sur du chlorure de calcium et distillée sous 33^{mm}. Le thermomètre se fixe à 175°-180°. La fraction correspondante, rectifiée, bout à 177°-178°. — J'y dose le chlore.

1 ^{re} analyse :	Poids de matière.....	0,2732	
	Chlorure d'argent	0,2333	Cl % 21,14.
2 ^e analyse :	Poids de matière.....	0,1840	
	Chlorure d'argent	0,1556	Cl % 20,92.
Calculé pour Cl(CH ²) ⁶ COOH : Cl % 21,58.			

L'acide chloroheptanoïque-1.7 est un liquide incolore de densité $D_0 = 1,107$.

CHAPITRE VIII

Variation des propriétés physiques dans la série
des glycols normaux biprimaires.

On sait que, dans les séries organiques, les propriétés se modifient d'une manière régulière quand on passe d'un terme au suivant. Les glycols normaux biprimaires doivent évidemment obéir à cette loi et, pour révoquer en doute la constitution du butanediol-1.4 de Dekker, du pentanediol-1.5 de Demianoff, de l'hexanediol-1.6 de Haworth et Perkin, il a suffi à M. Henry et à M. Hamonet de comparer les points d'ébullition de ces composés avec ceux de leurs homologues précédemment connus (Hamonet, *Bulletin*, 3^e série, t. XXXIII, p. 513, 529, 533). Il m'a paru intéressant de soumettre à cette épreuve l'heptanediol et ses dérivés.

I

Points de fusion et d'ébullition des glycols normaux biprimaires

$\text{HO}(\text{CH}_2)^n\text{OH}$.

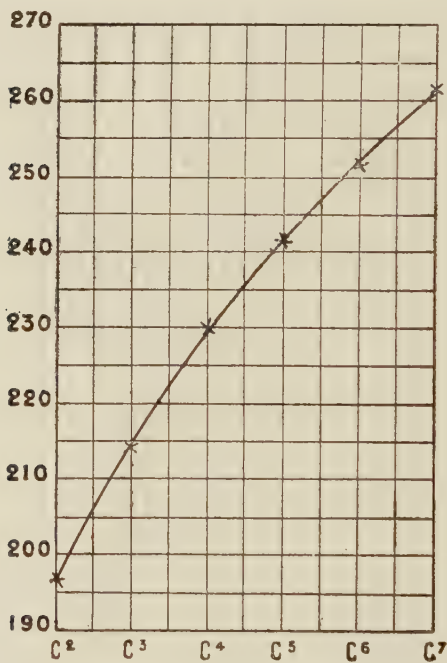
	Point de fusion	Point d'ébullition
Ethanediol $(\text{CH}_2)^2(\text{OH})^2$ [Wurtz]	11°5	197°
Propanediol $(\text{CH}_2)^3(\text{OH})^2$ [Reboul]		214°
Butanediol $(\text{CH}_2)^4(\text{OH})^2$ [Hamonet]	12°	230°
Pentanediol $(\text{CH}_2)^5(\text{OH})^2$ [Hamonet]		240°-241°
Hexanediol $(\text{CH}_2)^6(\text{OH})^2$ [Hamonet]	42°	250°
Heptanediol $(\text{CH}_2)^7(\text{OH})^2$	22°5	262°
Octanediol $(\text{CH}_2)^8(\text{OH})^2$ [Bouveault]	63°	(172° sous 20 ^{mm})
Nonanediol $(\text{CH}_2)^9(\text{OH})^2$ [Blaise et Houillon].	45°	(163° sous 10 ^{mm})

A l'égard du point de fusion, ces glycols se partagent en deux séries : les termes de rang pair, éthanediol, butanediol, etc, sont moins fusibles que les termes de rang impair; dans la même série le point de fusion s'élève régulièrement.

La relation entre le point d'ébullition et le nombre des groupes CH^2 est représentée par la courbe ci-jointe. On a porté en abscisse le point d'ébullition et en ordonnée le rang du glycol (nombre des carbones de la chaîne polyméthylénique).

M. Hamonet donne 250° comme point d'ébullition de l'hexanediol. Avec l'échantillon préparé au cours de mon travail j'ai obtenu 252° , ce qui semble tomber mieux sur la courbe.

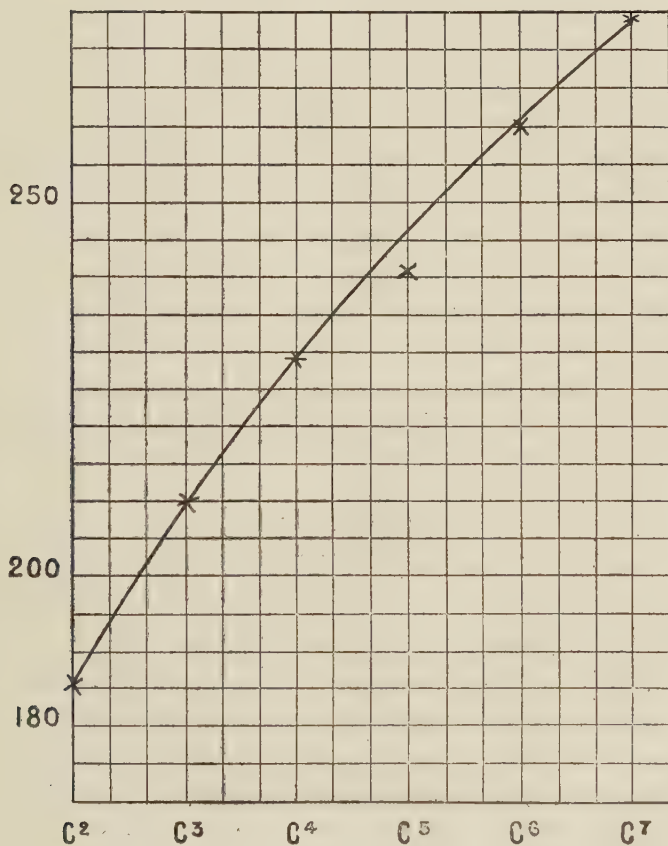
Courbe des points d'ébullition des glycols.

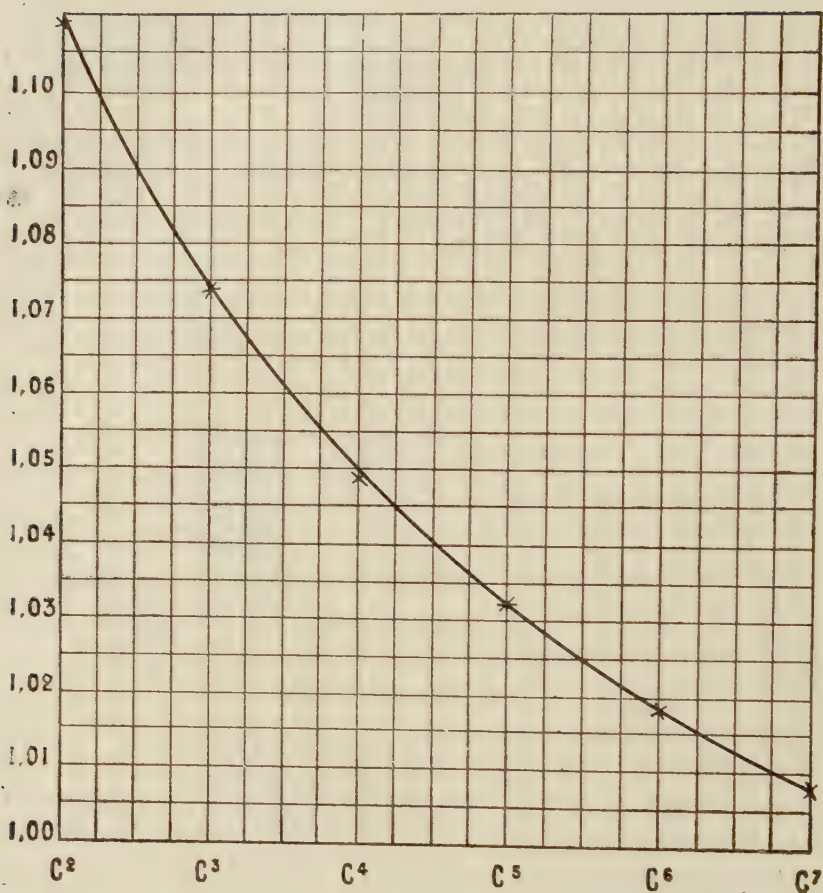


II

Constantes physiques des diacétines normales bi-primaires

Rang du composé	Point d'ébullition	Point de fusion	Densité à 15°
C ²	186°–187°	—	1,1084
C ³	209°–210°	—	1,0745
C ⁴	229°	12°	1,0479
C ⁵	241°	7°5	1,0328
C ⁶	260°	5°	1,0172
C ⁷	274°	—	1,0077

Courbe des points d'ébullition.

Courbe des Densités.

Les points d'ébullition et les points de fusion ont été pris dans les recueils ou dans les mémoires originaux. Quant aux densités, comme les auteurs les ont données pour des températures diverses et qu'elles ne sont pas comparables, je les ai déterminées à 15° sur les échantillons que M. Hamonet a bien voulu me confier. Je n'ai pas eu en mains la diacétine triméthylénique; Reboul lui donne comme densité 1.07 à 19°; j'ai supposé que son poids spécifique variait de 0.001 par degré, comme pour les homologues, et j'ai ainsi obtenu le nombre 1.074. Les variations du point

d'ébullition et celles de la densité sont figurées par les graphiques ci-dessus. Le rang étant porté en abscisse, les densités et les points d'ébullition sont portés en ordonnées.

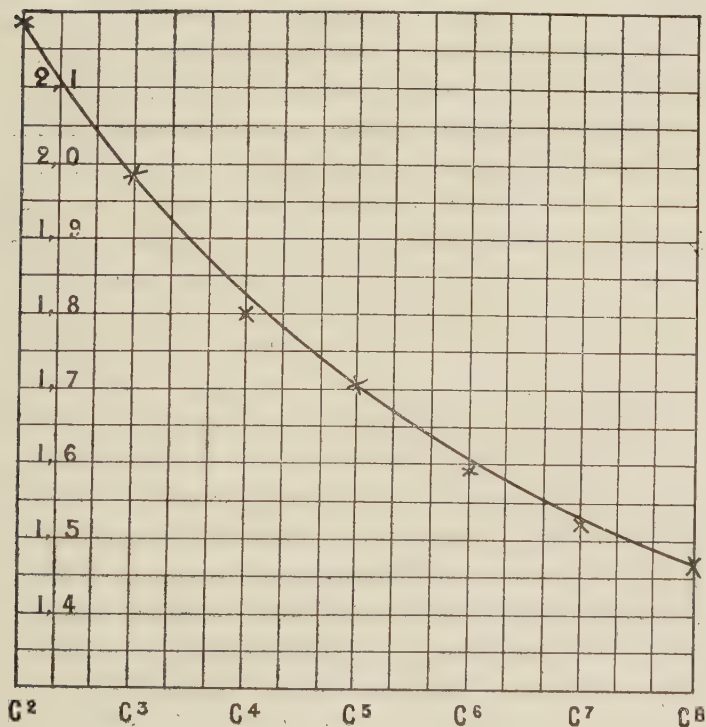
III

Points d'ébullition et densités des dibromures normaux biprimaires.

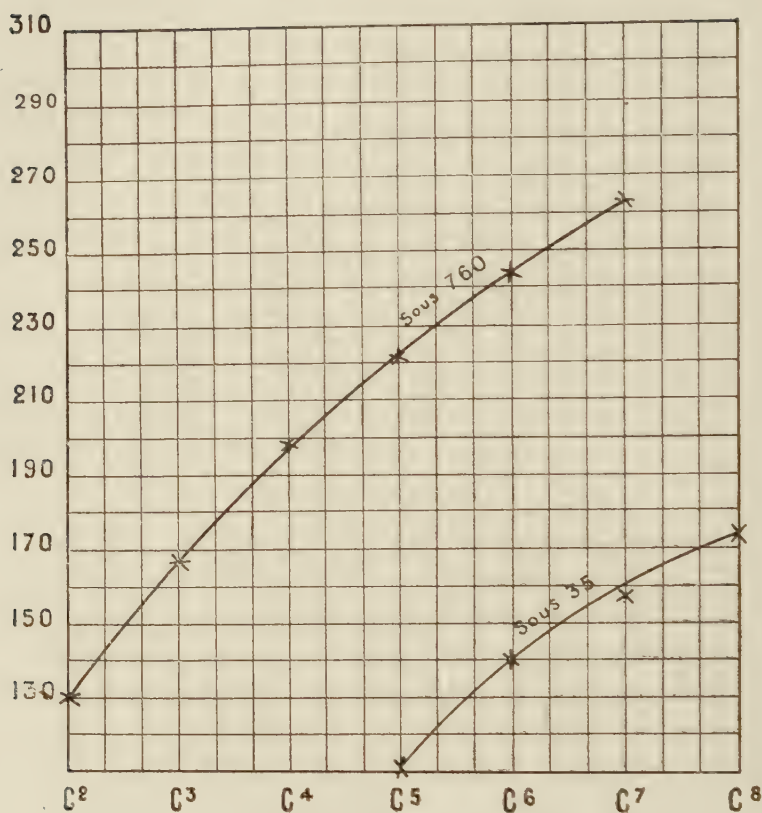


Rang du composé	Ébullition sous 760 ^{mm}	Ébullition sous 35 ^{mm}	Densité à 15°
C ²	130°	—	2,1876
C ³	167°5	—	1,9794
C ⁴	198°	—	1,7960
C ⁵	224°	121°	1,7037
C ⁶	243°	140°	1,5948
C ⁷	263°	158°	1,5254
C ⁸	—	173°	1,4678

Courbe des densités.



Courbe des points d'ébullition.



La densité du bromure d'éthylène à 15° a été calculée par la formule d'interpolation de Weegmann (*Zeitschrift für Ph. Ch.* 2, 236.) Le point d'ébullition est celui que donnent les recueils

Pour le bromure de tétraméthylène M. Hamonet donne $D_{18} = 1.79$. Pour obtenir D_4 , j'ai interpolé en supposant applicable la formule de Weegmann

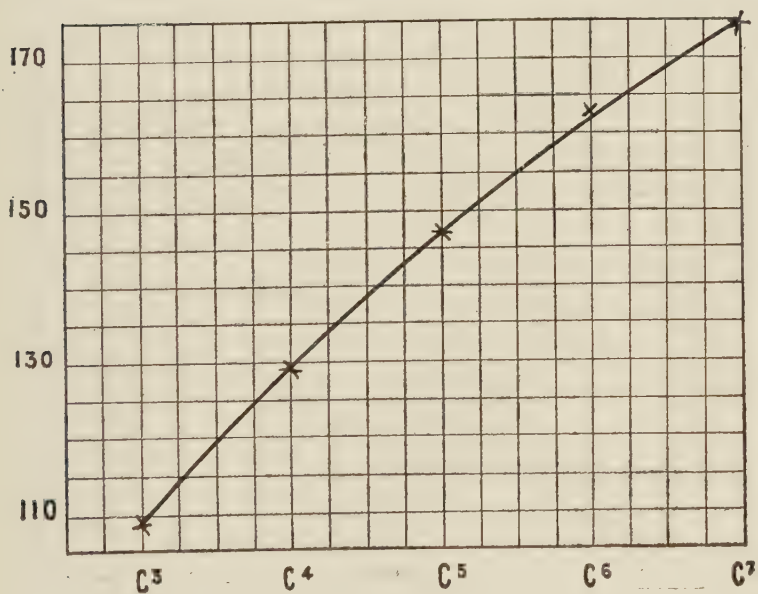
J'ai déterminé moi-même ou vérifié tous les autres nombres du tableau.

IV

Constantes des diiodures normaux biprimaires, $I(CH^2)_nI$.

Rang du composé	Point de fusion	Point d'ébullition	Densité à 15°
C ³	—	110° sous 19mm	2,5173
C ⁴	6°	128° — 18mm	2,3659
C ⁵	9°	149° — 20mm	2,1903
C ⁶	9°5	163° — 18mm	2,0466
C ⁷	0°	177° — 20mm	1,9302

Courbe des points d'ébullition.

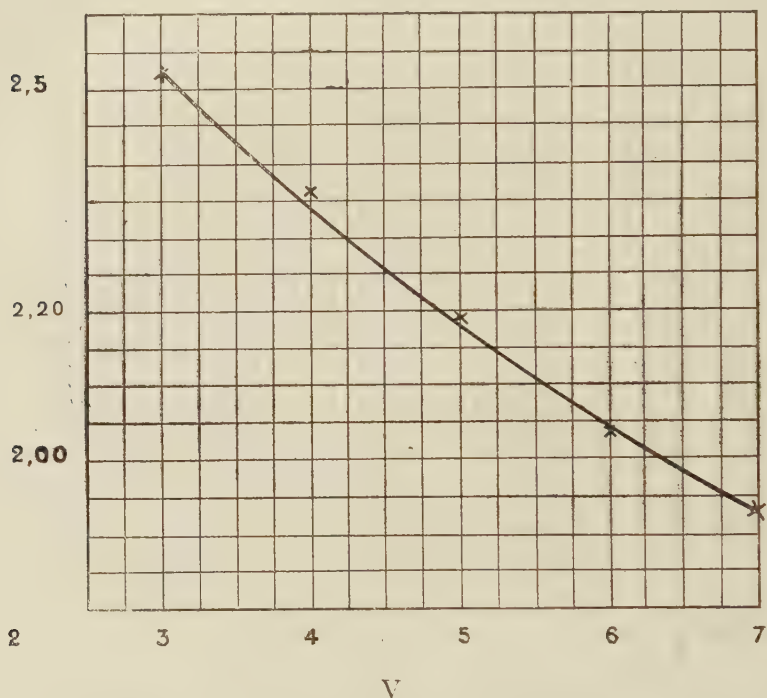


Je laisse de côté l'iodure d'éthylène, fusible à 81°. Ce corps se décompose quand on le chauffe et par suite on n'en donne pas le point d'ébullition; la densité 2,07, sans indication de température qui lui est attribuée par les auteurs ne paraît pas concorder avec celle de ses homologues.

Pour les autres, je donne les constantes relevées sur mes échantillons ou sur ceux de M. Hamonet.

Pour construire la courbe des points d'ébullition, on peut admettre que la température varie de 1° pour 1 mm de pression et ramener à la pression de 20 mm .

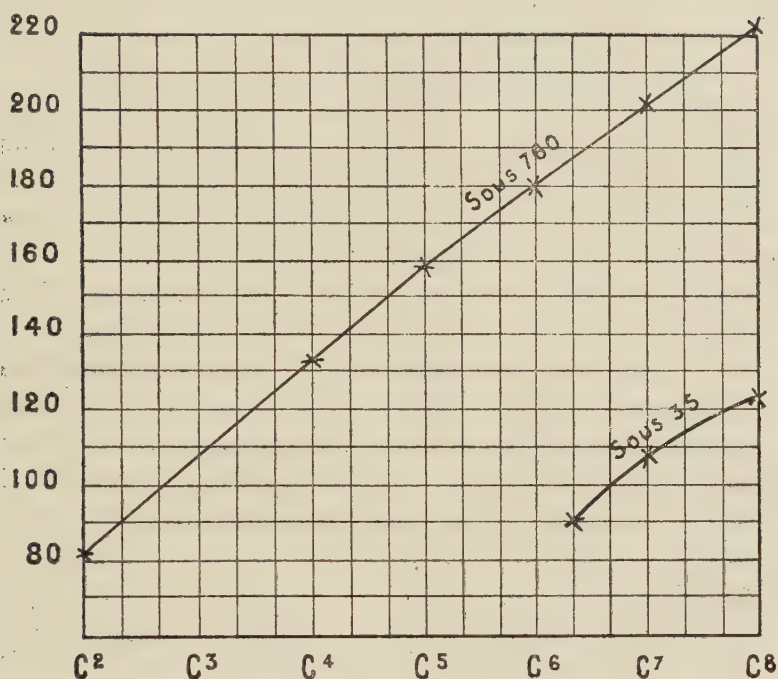
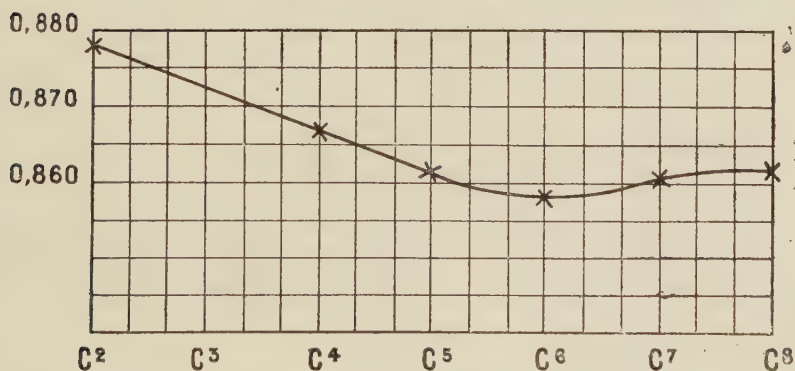
Courbe des densités.



*Constantes des éthers diméthyliques $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$,
des glycols normaux biprimaires.*

Rang du composé	Point d'ébullition sous 760 mm	Point d'ébullition sous pression réduite	Densité à 15°
C^2	82° — 83°		0,8778 (1)
C^4	132° — 133°		0,8664
C^5	159°		0,8616
C^6	180°	90° sous 35 mm	0,8582
C^7	201°	108° — 35 mm	0,8606
C^8	221°	121° — 35 mm	0,8613
C^9		115° — 10 mm	
C^{12}		182° — 35 mm	0,8559 à 18°

(1) Lippert (*Liebig's Ann.* **276**, 171) donne $D_0 = 0,8914$; $D_{20} = 0,8732$; par interpolation on trouve $D_{15} = 0,8778$.

Courbe des points d'ébullition.*Courbe des densités.*

Les diméthylines des glycols normaux biprimaires n'ont guère été préparées jusqu'ici. Les recueils ne mentionnent que le diméthoxyéthane-1.2, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{--CH}_2\text{OCH}_3$, de Lippert, obtenu par l'action l'iodure de méthyle sur le glycolate de sodium. On ne

connait pas le diméthoxypropane-1.3, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)^3\text{OCH}_3$, qui s'obtiendrait de la même manière avec le glycol triméthylénique. M. Hamonet a fait la synthèse du diméthoxybutane-1.4 (*Bulletin*, 3^e série, t. XXXIII, p. 218). Au cours de mes recherches, j'ai préparé les termes suivants jusqu'en C⁸; je signale en particulier le diméthoxypentane, qui n'a pas été publié jusqu'ici et qui s'obtient très facilement par l'action du méthylate de sodium sur le dibromopentane. Le diméthoxynonane-1.9 de Braun (*Berichte*, XXXV, 1973) et le diméthoxydodécane-1.12 donnent quelques indications à l'égard des termes supérieurs de cette série (1).

On remarquera combien la densité varie peu d'un terme à l'autre : de C⁵ à C¹², la différence n'est pas de 0,01.

Comme la densité du terme en C¹² est 0,8561 à 18°, ce qui suppose environ 0,8580 à 15°, on voit que la courbe tend vers l'horizontale. On ne saurait faire état du minimum qui se dessine en C⁶ : le moindre défaut dans la pureté du produit peut se manifester par ces oscillations.

(1) Le diméthoxydodécane, préparé par mon collègue, M. Baudouin, en vue de travaux ultérieurs, a été obtenu par l'action du sodium sur l'iodométhoxyhexane-1.6. C'est un liquide incolore, bouillant à 182° sous 35^{mm}. Refroidi dans la glace, il se prend en beaux cristaux feuillés, fusibles à 13°-14°. Sa densité à 18° est 0,8559.

CONCLUSIONS

I

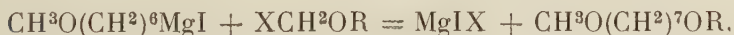
Pour arriver aux dérivés biprimaires de la série de l'heptane, on peut suivre deux méthodes :

1° On part du bibromopentane-1.5; on le transforme en un composé organomagnésien, que l'on traite par un éther halogéné de la forme XCH^2OR . On arrive ainsi à un diéther $RO(CH^2)^7OR$ où les deux radicaux sont identiques;

2° On part du diiodohexane-1.6; on transforme l'une des fonctions iodure en éther méthylique, par l'action limitée du méthylate de sodium :



On fait réagir ensuite le magnésium sur l'iodoéther et on ajoute un éther méthylique halogéné XCH^2OR à la solution magnésienne :



On arrive ainsi à un diéther $CH^3O(CH^2)^7OR$, où R n'est pas nécessairement CH^3 .

La première méthode paraît préférable, à moins qu'on ne veuille avoir un éther dissymétrique.

II

J'ai essayé diverses variantes de la seconde méthode, par exemple :

1° De préparer l'éther halogéné $RO(CH^2)^6X$ par l'action modérée des hydracides sur le diéther $RO(CH^2)^6OR$;

2° De me servir du bibromure d'hexaméthylène au lieu du diiodure.

Ces variantes ne sont pas à retenir : elles ne conduisent pas au but, ou bien elles sont moins avantageuses. Mais les recherches auxquelles elles ont donné lieu ont fourni des résultats intéressants.

Ainsi l'action des hydracides, à froid, sur les éthers-oxydes des glycols produit le glycol $\text{HO}(\text{CH}_2)^n\text{OH}$ et l'éther-alcool $\text{RO}(\text{CH}_2)^n\text{OH}$, avec d'autant plus de facilité que R est moins lourd. Cette réaction peut servir à obtenir des corps qu'il serait difficile de préparer autrement : tel est le bromohexanol-1.6, $\text{Br}(\text{CH}_2)^6\text{OH}$.

III

L'action du sodium sur les éthers propyliques iodés-1.3, $\text{RO}(\text{CH}_2)^3\text{I}$, outre les diéthers hexaméthyléniques $\text{RO}(\text{CH}_2)^6\text{OR}$, produit des éthers éthyléniques $\text{ROC}^6\text{H}^{11}$ qui n'ont pas été décrits jusqu'ici. Je les ai séparés et j'ai établi leur constitution. J'ai montré comment on pouvait les préparer systématiquement. Le rôle que jouent dans cette synthèse les composés allyliques, est un nouvel exemple de l'activité bien connue du radical C^3H^5 .

IV

La synthèse des éthers-oxydes de l'octanediol par le bibromohexane-1.6, et celle du diméthoxyheptane par le bibromopentane-1.5 fournissent un appoint à l'étude des dérivés magnésiens des composés dihalogénés. Les composés magnésiens ne se forment pas avec le bromure d'éthylène, ni avec le bromure de triméthylène. Ils se font facilement avec le bromure d'hexaméthylène, un peu moins bien avec le bromure de pentaméthylène. Enfin, d'expériences inédites de M. Hamonet il résulte que la molécule du bromure ou de l'iodure de tétraméthylène dissout plus d'un atome de magnésium et que la dissolution réagit aussi vivement que les vrais composés magnésiens sur les éthers méthyliques halogénés.

V

La comparaison du glycol heptaméthylénique et de ses dérivés avec leurs homologues a montré que les points d'ébullition et les densités varient avec une régularité remarquable dans la série des glycols composés normaux biprimaires.

VI

Ce travail m'a donné l'occasion de préparer une trentaine de corps nouveaux dans les séries peu connues du pentane, de l'hexane, de l'heptane et de l'octane. J'ai aussi obtenu par des méthodes nouvelles quelques composés préparés antérieurement.

(Les corps nouveaux sont soulignés.)

Éther phénylpropylique.

Phénoxyhexène-1.5, $C^6H^5OCH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH=CH^2$:

Eb. 249°; $D_0 = 0,9553$; $n_D = 1,5108$ à 12°.

Phénoxydibromohexane-1.5.6, $C^6H^5O(CH^2)^4-CHBr-CH^2Br$:

Eb. 208° sous 17mm; $D_0 = 1,5408$.

Diiodohexane-1.5, $CH^2I-(CH^2)^3-CHI-CH^3$:

Eb. 159°-160° sous 33mm; $D_0 = 2,0458$.

Phénoxyiodohexane-1.5, $C^6H^5O(CH^2)^4CHI-CH^3$:

Eb. 205° sous 33mm; $D_0 = 1,4380$.

Phénoxyhexane-1, $C^6H^5O(CH^2)^5-CH^3$:

Eb. 246°; $D_0 = 0,9426$.

Iodohexane-1, $I(CH^2)^5-CH^3$.

Acide phénoxyvalérianique normal, $C^6H^5O(CH^2)^4COOH$.

Combinaison bisulfite de l'aldéhyde phénoxyvalérianique-1.5.

Ethoxyhexène-1.5, $C^2H^5O(CH^2)^4-CH=CH^2$:

Eb. 143°; $D_0 = 0,8103$; $n_D = 1,484$ à 12°5.

Ethoxydibromohexane-1.5.6, $C^2H^5O(CH^2)^4-CHBr-CH^2Br$:

Eb. 154° sous 30mm; $D_0 = 1,5536$.

Méthoxyhexène-1.5, $CH^3O(CH^2)^4-CH=CH^2$:

Eb. 125°; $D_0 = 0,8065$; $n_D = 1,4147$ à 12°5.

Méthoxydibromohexane-1.5.6, $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^4\text{-CHBr-CH}^2\text{Br}$:

Eb. : 148° sous 30^{mm} ; $D_o = 1,5926$.

Ethoxybromohexane-1.6, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{Br}$:

Eb. 123° sous 35^{mm} .

Ethoxyiodohexane-1.6, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{I}$:

Eb. 139° sous 35^{mm} ; $D_o = 1,3852$.

Nouvelle préparation de l'hexanediol.

Méthoxyhexanol-1.6, $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{OH}$:

Eb. 123° sous 31^{mm} ; $D_o = 0,9263$.

Méthoxychlorohexane-1.6, $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{Cl}$:

Eb. 99° sous 35^{mm} ; $D_o = 0,9765$.

Bromohexanol-1.6, $\text{Br}(\text{CH}^2)^6\text{OH}$:

Eb. $143^\circ(?)$ sous 35^{mm} .

Phényluréthane du bromohexanol-1.6 :

F = 72° .

Méthoxybromohexane-1.6, $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{Br}$:

Eb. 112° sous 35^{mm} ; $D_o = 1,2114$.

Méthoxyiodohexane-1.6, $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^6\text{I}$:

Eb. 130° sous 35^{mm} ; $D_o = 1,4563$.

Diéthoxyheptane-1.7, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^7\text{OC}^2\text{H}^5$:

Eb. 226° ; $D_o = 0,8786$.

Diméthoxyheptane-1.7, $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^7\text{OCH}^3$:

Eb. 201° ; $D_o = 0,8705$.

Diamyloxyoctane-1.8, $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}(\text{CH}^2)^8\text{OC}^5\text{H}^{11}$:

Eb. 212° sous 35^{mm} ; $D_o = 0,8664$.

Diméthoxyoctane-1.8, $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^8\text{OCH}^3$:

Eb. 221° ; $D_o = 0,8708$.

Nouvelle préparation du diméthoxyheptane-1.7.

Diiodoheptane-1.7 :

Eb. 188° sous 33^{mm} ; $D_o = 1,9587$.

Dibromoheptane-1.7.

Diacétine heptaméthylénique :

Eb. $167^\circ\text{--}169^\circ$ sous 35^{mm} ; $D_o = 1,0219$

Glycol heptaméthylénique :

Eb. 262° ; F = $22^\circ 5$.

Phényluréthane de l'heptanediol-1.7 :

F = 134°.

Synthèse de l'acide azélaïque.

Méthoxyheptanenitrile-1.7, CH³O(CH²)⁶CN :

Eb. 134° sous 33^{mm} ; D₀ = 0,9112.

Acide chloroheptanoïque-1.7, Cl(CH²)⁶COOH :

Eb. 177°-178° sous 33 mm ; D₀ = 1,1069.

Diméthoxypentane-1.5, CH³O(CH²)⁵OCH³ :

Eb. 159° ; D₀ = 0,8745.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Méthodes générales de détermination des indices de réfraction. Application à quelques corps préparés dans la première thèse.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 décembre 1913.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

LOUIS LIARD.

